PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22/23. 15. November 1913. Redaktionsschluß für No. 24 am 15. November 1913. 14. Jahrgang.

INHALT:

85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien vom 21.—28. September 1913. S. 1073.

Vorträge und Diskussionen:

Aus der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen für Physik, Chemie und Mineralogie:

M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen. S. 1075.
W. Friedrich, Röntgenstrahlinterferenzen. S. 1079.
G. Tammann, Über die Theorie des Polymorphismus. S. 1087.
R. Zsigmondy, Über Gelstrukturen. S. 1098.

Aus der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen für Physik, Mathematik und Astronomie:

A. Korn, Zur Frage der internationalen Vereinheitlichung wichtiger Begriffe und Bezeichnungen in der Potentialtheorie und Elastizitätstheorie. S. 1105.

Aus der Abteilung für Physik:

A. Korn, Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum. S. 1109.
R. Pohl u. P. Pringsheim, Über die lichtelektrische Elektronenemission. S. 1112.
J. Franck u. G. Hertz, Über den Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität. S. 1115.
C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. (Nach Versuchen von Herrn Günther Neumann.) S. 1117.
C. Schaefer, Über ein zweidimensionales Dispersions- und Absorptionsproblem (nach gemeinschaftlichen Untersuchungen mit Frl. H. Stallwitz). S. 1118.
K. F. Herzfeld, Über die Zahl der freien Elektronen in Metallen. S. 1119.
L. Flamm, Die Messung radioaktiver Substanzen im Schutzringplattenkondensator. S. 1122.
A. Szarvassi, Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung. S. 1126.
A. Korn, Über telegraphische Übertragungen kinematographischer Aufnahmen. S. 1127.
H. Geiger, Demonstration einer einfachen Methode zur Zählung von α- und β-Strahlen. S. 1129.
O. Lehmann, Die Quellung flüssiger Kristalle. S. 1129.
V. F. Hess, Über Neuerungen und Erfahrungen an den Radiummessungen nach der γ-Strahlenmethode. S. 1135.
Benndorf, Dorno, Hess, v. Schweidler, Wulf, Einige Ergebnisse von Simultanmessungen der in der Atmosphäre vorhandenen Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit. S. 1141.
A. Wigand, Das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums in verschiedenen Höhen bis 9000 m. S. 1144.
G. Lutze, Zusammenhang der Störungen des atmosphärischen Potentialgefälles mit den luftelektrischen Empfangsstörungen der drahtlosen Telegraphie, nach Untersuchungen am Boden und im Freiballon. S. 1148.
G. Lutze, Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen der drahtlosen Telegraphie längs der Erdoberfläche, nach Beobachtungen bei Freiballonhochfahrten. S. 1151.
W. Kolhörster, Messungen der durchdringenden Strahlung im Freiballon in größeren Höhen. S. 1153.
E. Everling, Beobachtung und Theorie der durch Reflexion erzeugten Lichtsäulen. S. 1156.
H. Dember, Über die Erzeugung weicher Röntgenstrahlen. S. 1157.
H. Gerdien, Der Luftgeschwindigkeitsmesser der Siemens & Halske A.-G. S. 1161.
Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien. S. 1164.
Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums. S. 1168.
L. Schames, Zustandsgleichung, Zustandsdiagramm und Assoziationshypothese. S. 1172.
M. Trautz, Über spezifische Wärme. S. 1176.
P. Cermak, Zur Demonstration des Peltiereffekts bei hohen Temperaturen. S. 1178.

Aus der Abteilung für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht:

P. Spies, Ein Apparat zur Erläuterung der Elektronenbewegung beim Zeemanphänomen. S. 1179.

Besprechungen:

F. Bremer, Leitfaden der Physik II. S. 1180.
M. Geistbeck, Physische Erdkunde. S. 1180.
W. Volkmann, Anleitung zu den wichtigsten physikalischen Schulversuchen. S. 1180.
J. Perry, Drehkreisel. S. 1181.
L. Wunder, Physikalische und chemische Plaudereien. S. 1181.
P. Volkmann, Fragen des physikalischen Schulunterrichts. S. 1181.
H. E. Timerding, Die Naturwissenschaften und die Fortbildungsschulen. S. 1181.
Vorschläge für den mathematischen, naturwissenschaftlichen und erdkundlichen Unterricht an Lehrerseminaren. S. 1182.
V. Bjerknes, Die Meteorologie als exakte Wissenschaft. S. 1182.
O. Martienssen, Die Gesetze des Wasser- und Luftwiderstandes und ihre Anwendung in der Flugtechnik. S. 1182.
A. Musehold, Allgemeine Akustik und Mechanik des menschlichen Stimmorgans. S. 1183.
H. Strasser, Lehrbuch der Muskel- und Gelenkmechanik. II. S. 1183.
J. Rosenthal, Praktische Röntgenphysik. S. 1183.
Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften. V. I. 5. S. 1183.

Personalien. S. 1184.

85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien vom 21. bis 28. September 1913.

In den allgemeinen Versammlungen wurden folgende Vorträge gehalten: H. v. Seeliger-München: Moderne Astronomie; F. Rinne-Leipzig: Mineralogische Charakteristik des kristallinen Zustandes; E. Fischer-Freiburg i. B.: Das Problem der Rassenkreuzung beim Menschen; Max Neuburger-Wien: Gedenkrede auf Joh. Christ. Reil († 1813); Othenio Abel-Wien: Neuere Wege phylogenetischer Forschung. In der Gesamtsitzung der beiden Hauptgruppen sprachen K. Ritter v. Heß-München: Über Entwicklung von Lichtsinn und Farbensinn im Tierreich; E. Doležal-Wien und A. v. Hübl-Wien über „Photogrammetrie"; in der Gesamtsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe H. Wiener-Darmstadt über „Wesen und Aufgabe der Mathematik" und A. Steuer-Innsbruck über „Ziele und Wege biologischer Mittelmeerforschung".

Die physikalische Sektion war gut besucht, wenn auch viele der bekannteren deutschen Namen vermißt wurden. Das Hauptinteresse konzentrierte sich auf den in der gemeinschaftlichen Sitzung mit der mathematischen und astronomischen Abteilung gehaltenen Einsteinschen Vortrag, an den sich eine sehr lebhafte Diskussion anschloß, sowie auf die gemeinschaftlich mit der chemischen

und mineralogischen Abteilung veranstaltete Sitzung, in der die Herren Laue, Friedrich, Wagner, Tammann, Zsigmondy und Stark vortrugen.

Die Sitzungen fanden im Hörsaal des Physikalischen Instituts statt, dessen Räume und Einrichtungen von Herrn Hofrat Lecher in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt waren; ihm und Herrn Hofrat v. Lang, den beiden Einführenden der physikalischen Abteilung, gebührt für die Organisation der Sitzungen der besondere Dank der Abteilung. Vor allem gebührt ihnen und den übrigen Wiener Physikern auch Dank für die Organisation der geselligen Zusammenkünfte; insbesondere wird der am Dienstag abend in den Räumen des Physikalischen Instituts veranstaltete Rout, bei dem die Abteilung von den Wienern Physikern in der liebenswürdigsten Weise bewirtet wurde, allen Teilnehmern in der angenehmsten Erinnerung bleiben. Die Einrichtungen des neuerbauten Instituts erregten großes Interesse, ebenso diejenigen des vor drei Jahren in Benutzung genommenen, reich ausgestatteten Instituts für Radiumforschung; sehr zu begrüßen war es, daß das Unterrichtsministerium eine Beschreibung sämtlicher Wiener Hochschulinstituts-Neubauten der letzten 20 Jahre in Gestalt einer Festschrift herausgegeben hatte.

Von den mit der Versammlung verbundenen Ausstellungen sei diejenige für „Anwendung der Photographie in Naturwissenschaft und Medizin" erwähnt, an der sich eine Reihe von wissenschaftlichen Instituten beteiligt hatte, und die auch sonst viel des Interessanten bot.

Die an die schöne Kaiserstadt Wien als Feststadt geknüpften großen Erwartungen, die auch in der außerordentlich hohen Teilnehmerzahl (weit über 7000) zum Ausdruck kamen, wurden in reichem Maße erfüllt; die Höhepunkte der festlichen Veranstaltungen bildeten ein Empfang bei Hof und ein von der Stadt Wien im Rathaus gegebenes Festmahl; außerdem wurden eine große Zahl von Ausflügen in die nähere und weitere Umgebung Wiens unternommen.

Das Programm der Vorträge in der physikalischen Abteilung war folgendes:

1. Sitzung, Montag, den 22. September, nachmittags 3 Uhr.

Vorsitzender: v. Lang (Wien).

1. A. Korn (Charlottenburg): Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum.
2. R. Pohl (Berlin): Die lichtelektrische Elektronenemission.
3. J. Franck und G. Hertz (Berlin): Über einen Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität.
4. C. Schaefer (Breslau): Die träge Masse der Elektronen als Funktion der Geschwindigkeit.
5. C. Schaefer (Breslau): Untersuchungen über ein zweidimensionales Dispersions- und Absorptionsproblem.
6. K. F. Herzfeld (Wien): Über die Zahl der freien Elektronen in Metallen.
7. L. Flamm (Wien): Die Messung radioaktiver Substanzen im Schutzringplattenkondensator.
8. Szarvassi (Brünn): Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung.

2. Sitzung, gemeinsam mit den Abteilungen für Mathematik und Astronomie, Dienstag, den 23. September, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Lecher (Wien).

9. A. Einstein (Zürich): Zum Gravitationsproblem.
10. W. v. Dyck (München): Die Kepler-Manuskripte der Wiener Hofbibliothek.
11. A. Korn (Charlottenburg): Über telegraphische Übertragung kinematographischer Aufnahmen.
12. H. Lehmann (Dresden): Kinematographenapparate mit optischem Ausgleich der Bildwanderung (nach dem Nebelbilderprinzip).
13. H. Lehmann (Dresden): Die Kinematographie als Demonstrationsmittel in der Wissenschaft, mit Vorführungen der neuesten Films aus verschiedenen Gebieten.

3. Sitzung, Dienstag, den 23. September, nachmittags 3 Uhr.

Vorsitzende: Riecke (Göttingen) u. Hallwachs (Dresden).

14. H. Geiger (Berlin): Zählung von α- und β-Strahlen.
15. Rydberg (Lund): Ein rationelles Dimensionssystem der physikalischen Begriffe.
16. R. Seeliger (Charlottenburg): Über elektrische Doppelschichten auf Metalloberflächen im Vakuum.
17. O. Lehmann (Karlsruhe): Quellung flüssiger Kristalle.
18. V. F. Hess (Wien): Über Erfahrungen und Neuerungen an den Radiumgehaltsbestimmungen nach der Gammastrahlenmethode und daraus entspringende Folgerungen für die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre.
19. Wulf (Valkenburg): Durchdringende Strahlung.
20. Br. Glatzel (Charlottenburg): Ausströmungserscheinungen von Gasen unter hohem Druck (nach gemeinsam mit C. Cranz ausgeführten Untersuchungen).
21. A. Wigand (Halle a. S.): Spektrale Untersuchung der ultravioletten Sonnenstrahlung bei Ballonfahrten in großen Höhen.
22. G. Lutze (Halle a. S.): Untersuchungen am Boden und im Ballon über die Natur der luftelektrischen Empfangsstörung der drahtlosen Telegraphie.
23. G. Lutze (Halle a. S.): Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen längs der Erdoberfläche nach Beobachtungen bei Freiballonhochfahrten.
24. W. Kolhörster (Halle a. S.): Messungen der durchdringenden Strahlung im Ballon für größere Höhen.
25. E. Everling (Halle a. S.): Beobachtungen und Theorie der Lichtsäulen bei der Reflexion.
26. G. Vieth (Köln): Demonstrationen mit einer neuen Kolbenpumpe von Gaede.
27. H. Brell und E. Schenkl (Graz): Über die Prinzipe von Hamilton und Maupertuis.

4. Sitzung, gemeinsam mit den Abteilungen für Chemie und Mineralogie, Mittwoch, den 24. September, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzende: Rubens (Berlin) und Tammann (Göttingen).

28. M. v. Laue (Zürich): } Röntgenstrahl-
29. W. Friedrich (München): } interferenzen.
30. E. Wagner (München): Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen.
31. G. Tammann (Göttingen): Über die Theorie des Polymorphismus.
32. R. Zsigmondy (Göttingen): Über die Struktur der Gele.
33. J. Stark (Aachen): Über die elektrische und die damit verbundene optische Änderung der chemischen Atome.

5. Sitzung, Mittwoch, den 24. September, nachmittags 3 Uhr.

Vorsitzender: v. Schweidler (Innsbruck).

34. Barkla (London): Röntgenstrahlen.
35. F. Neesen (Berlin): Versuche der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen über den Blitzschutz, insbesondere von Sprengstoffanlagen.
36. H. Dember (Dresden): Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch langsame Elektronen.
37. H. Kleinpeter (Gmunden): Zur Theorie der Erkenntnis in der Physik.
38. M. Palagyi (Budapest): Über das moderne Relativitätsprinzip in der modernen Physik und Naturphilosophie.
39. L. Schames (Frankfurt): Zustandsgleichung, Zustandsdiagramm uud Assoziationshypothese.
40. A. v. Schütz (Auerbach); Eine Theorie der Ätherstrahlung.
41. J. Goldschmied (Wien): Die Konstitution der Materie und der Energie.

F. Ehrenhaft (Wien): Fall- und Steigbewegung kleinster Quecksilberteilchen an der Grenze der optischen Wahrnehmungsmöglichkeit im Schwerefeld und im elektrischen Felde. (Demonstration.)

6. Sitzung, Donnerstag, den 25. September, nachmittags 3 Uhr.

Vorsitzender: O. Lehmann (Karlsruhe).

42. H. Gerdien (Berlin): Der Luftgeschwindigkeitsmesser der Siemens & Halske-A.-G. (nach gemeinschaftlich mit Dr. R. Holm durchgeführten Untersuchungen).
43. M. Trautz (Heidelberg): Über spezifische Wärme.
44. J. Sahulka (Wien): Messung kleiner Kapazitäten und Selbstinduktions-Koeffizienten.
45. M. Born (Göttingen): Theorie des Gesetzes von Eötvös, eine Anwendung der Quantenlehre.
46. Chr. Füchtbauer (Leipzig): Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien samt Anwendung auf die *D*-Linien.
47. Chr. Füchtbauer (Leipzig): Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums.
48. F. L. Kohlrausch (Wilmersdorf): Physikalisch-technische Neuanlagen zur Erhaltung der Radioaktivität.
49. F. Jentzsch (Gießen): Beobachtungen am Binokularmikroskop.
50. F. Henning (Charlottenburg): Die Fixierung der Temperaturskala zwischen 0 und -183^0.
51. J. Traube (Charlottenburg): Theorie des kritischen Zustandes und Molekulargewicht der Flüssigkeiten.
52. H. Thirring (Wien): Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme kristallinischer Körper.
53. H. Schulz (Berlin): Interferenzapparat zur Prüfung von Planflächen.
54. P. Cermak (Gießen): Zur Demonstration des Peltiereffektes bei hohen Temperaturen.

H. B.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 85. NATURFORSCHERVERSAMMLUNG ZU WIEN.

Aus der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen für Physik, Chemie und Mineralogie:

M. v. Laue (Zürich), Röntgenstrahlinterferenzen.

Seit über 60 Jahren besteht in der Kristallographie die Theorie, daß der wesentliche Unterschied zwischen dem kristallinischen und dem amorph festen Zustand darin besteht, daß im ersteren die Atome oder Molekeln nach Raumgittern angeordnet sind. Diese Theorie war zunächst hauptsächlich gestützt durch die bekannten Rationalitätseigenschaften der Kristalle. Aber an eine unmittelbare Prüfung, etwa unter dem Mikroskop, war nicht zu denken, solange für alle elektromagnetischen Schwingungen, die zur Verfügung standen, die kleinste Wellenlänge von derselben Größenordnung (10^{-5} cm) wie beim sichtbaren Licht war. Denn wenn auch die Konstanten der kristallinischen Raumgitter wohl noch in keinem Falle eindeutig festzustellen sind, so geht doch so viel aus der Dichte, dem Molekulargewicht der Kristalle und aus der Zahl der Atome im Grammatom hervor, daß ihre Größenordnung 10^{-8} cm ist. Für sichtbares Licht und alle langwelligere Strahlung sind unter diesen Umständen die Kristalle Kontinua.

Das änderte sich erst, als man in den Röntgenstrahlen eine sehr viel kurzwelligere Strahlung kennen lernte. Die Beugungsmessungen von Haga und Wind, Walter und Pohl[1]), sowie die Schätzungen der Wellenlänge aus der Art ihrer Entstehung führten auf die Größenordnung 10^{-9} cm. Für derartige Wellen wären aber Gitter mit Konstanten von der Größenordnung 10^{-8} gerade geeignet. Daß man bei den Kristallen statt mit einfach periodischen Gittern wie in der Optik mit dreifach periodischen Raumgittern zu tun hat, muß die Gittererscheinungen zwar wesentlich beeinflussen, kann aber ihr Auftreten nicht verhindern.

Das waren die Überlegungen, welche seinerzeit zu den Versuchen von Friedrich und Knipping[1]) führten, bei welchen ein Röntgenstrahlenbündel durch ein Kristall hindurchgesandt wurde und auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte die abgebeugten Gitterspektren aufgefangen wurden. Es ist Ihnen bekannt, daß das Ergebnis ein unerwartet schönes und relativ einfaches war. Eine große Zahl weiterer Forschungen hat sich dann daran angeschlossen, so daß schon heute, $1^1/_2$ Jahre nach dem ersten Versuch dieser Art eine reiche Fülle von Ergebnissen vorliegt.

Beginnen wir mit den Grundzügen der Theorie. Denken wir uns zunächst einmal Atome in einer Geraden äquidistant angeordnet. Der Abstand benachbarter Atome sei nach Richtung und Größe durch den Vektor $\mathfrak{a}_1$ ($=\overrightarrow{A_0A}$ in Fig. 1) dargestellt. B_0A sei die Richtung der einfallenden Röntgenstrahlen. Jedes von ihnen getroffene Atom entsendet eine Kugelwelle. Wir

1) H. Haga und C. H. Wind, Proc. Amsterdam 1899 und 1902; Wied. Ann. **68**, 884, 1899 und Ann. d. Phys. **10**, 305, 1903; Arch. Neerland. (2) **8**, 412, 1903; B. Walter, diese Zeitschr. **3**, 137, 1902; B. Walter und R. Pohl, Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908 und **29**, 331, 1909; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **38**, 475, 1912; P. P. Koch, Ann. d. Phys. **38**, 507, 1912; R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen. S. 24 u. f. Braunschweig 1912.

1) W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Münch. Ber. 1912. Ann. d. Phys. **41**, 971, 1913.

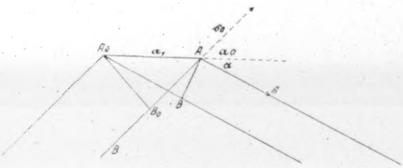


Fig. 1.

fragen: in welchen Richtungen verstärken sich diese durch Interferenz?

Ist $A_0 B$ eine derartige Richtung, so muß, wie aus der elementaren Gittertheorie bekannt,

$$A_0 B - A B_0 = A_0 A (\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1 \lambda. \quad (1)$$

sein, wobei h_1 eine ganze Zahl, die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bedeutet. Ist diese Bedingung erfüllt, so findet sich in der Richtung $A_0 B$ ein, wie man sagt, abgebeugter Strahl. Legen wir in die Richtungen des einfallenden und eines gebeugten Strahles die Vektoren $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ beide von der Länge 1, so ist $A_0 A \cos\alpha$ bzw. $A_0 A \cos\alpha_0$ das sogenannte skalare Produkt $(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{s})$ aus den Vektoren $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{s}_1$ bzw. $\mathfrak{s}_0$, so daß wir für Gleichung 1 erhalten

$$(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_1 \lambda \quad (2)$$

Es ist nicht notwendig, (wie in der Zeichnung angenommen ist), daß die Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}_0$ in einer Ebene liegen.

Nun finden sich in einem Raumgitter aber nicht nur in einer Richtung periodische Wiederholungen der besprochenen Art, sondern in drei verschiedenen. Es sind dies die Richtungen in welchen die Kanten des Elementarparallelepipedes liegen. Stellen wir diese durch die Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ dar, so finden wir jetzt statt der einen hingeschriebenen Bedingung deren drei:

$$\left.\begin{array}{c}(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_1 \lambda, \quad (\mathfrak{a}_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_2 \lambda, \\ (\mathfrak{a}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_3 \lambda\end{array}\right\} \quad (3)$$

dafür, daß sich die Kugelwellen aller Atome in der Richtung des Vektors $\mathfrak{s}$ verstärken. Ähnlich wie beim optischen Gitter, gibt es eine ganze Reihe solcher Richtungen, für welche diese drei Gleichungen wenigstens annäherungsweise erfüllt sind.

Fragen wir zunächst nach den Orten aller der Richtungen, welche der ersten dieser drei Bedingungen genügen. Man sieht am einfachsten an Gleichung 1, daß sie den Winkel α zwischen dem abgebeugten Strahl und dem Vektor $\mathfrak{a}_1$ bestimmt; d. h. sie ist auf einer Schar von Kreiskegeln mit dem Vektor $\mathfrak{a}_1$ als Achse erfüllt. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Gleichungen. Ein Interferenzmaximum ist also zu erwarten, wo diese drei Kegelscharen, wenn man ihnen denselben Punkt als Spitze gibt, eine Gerade gemeinsam haben. Wir führen als erste Bestätigung der Theorie an, daß man in der Tat auf allen Interferenzaufnahmen die Punkte zu Systemen durchbrochener Kegelschnitte zusammenfassen kann. In manchen Fällen, z. B. beim Nickelsulfat, drängt sich eine solche Anordnung dem Auge förmlich auf.

Freilich ist diese Zusammenfassung keine eindeutige. Die Kegelachsen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ haben wir als Kanten des Elementarparallelepipedes eingeführt, ein und dasselbe Raumgitter läßt sich aber auf unendlich viele Arten in Elementarparallelepipede einteilen. Jeder Einteilung entsprechen drei andere derartige Vektoren und eine andere Art, Kegelschnitte durch die Interferenzpunkte zu legen. Die Herren W. L. Bragg, Terada, Wulff u. a. haben vielfach derartige Kegelschnitte in die Interferenzfiguren eingezeichnet[1]). Fig. 2 (nach Wulff) zeigt Ihnen

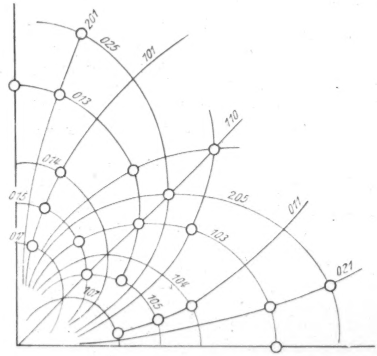


Fig. 2.

das am Beispiel der vierzählig symmetrischen Aufnahme an einem regulären Kristall.

Eine einfache und wichtige Deutung der Grundgleichungen 3 finden wir bei Einführung eines Vektors $\mathfrak{h}$ durch die Definitionen

$$(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}) = h_1 \lambda, \; (\mathfrak{a}_2 \mathfrak{h}) = h_2 \lambda_1 \; (\mathfrak{a}_3 \mathfrak{h}) = h_3 \lambda. \quad (4)$$

Der Vergleich mit 3 zwingt nämlich zum Schlusse:

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h}. \quad (5)$$

Danach liegen die drei Vektoren $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}_0$ zunächst in einer Ebene; und da $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ die gleiche Länge 1 haben, so folgt (vgl. Fig. 3), daß der gebeugte Strahl, $\mathfrak{s}$, so liegt, als wäre er durch Spiegelung des einfallenden, $\mathfrak{s}_0$, an der zu $\mathfrak{h}$ senk-

1) W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43, 1913; T. Terada, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. **7**, 60, 1913.

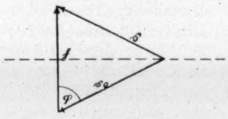


Fig. 3.

rechten Ebene entstanden. Es läßt sich leicht beweisen, daß diese Ebene diejenige Netzebene im Raumgitter ist, deren Indizes, bezogen auf $\mathfrak{h}_1$, $\mathfrak{h}_2$, $\mathfrak{h}_3$, als Achsen durch das Verhältnis der Zahlen h_1, h_2, h_3 bestimmt sind.[1]) Der durch die Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3 bestimmte gebeugte Strahl ist somit scheinbar an derjenigen kristallographischen Ebene gespiegelt, deren Indizes η_1, η_2, η_3 sich wie $h_1 : h_2 : h_3$ verhalten.

Außer dieser Richtungsbestimmung enthalten aber die Grundgleichungen 3 noch eine Aussage über die Wellenlänge λ. Bezeichnen wir in Fig. 3 mit φ den „Einfallswinkel" (zwischen $-\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{s}_0$) so ist, da beide Vektoren $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}_0$ die Länge 1 haben, der absolute Wert von $\mathfrak{h}$

$$|\mathfrak{h}| = 2 \cos \varphi.$$

Die Gleichungen 3, nach λ aufgelöst, ergeben aber

$$\lambda = |\mathfrak{h}| \cdot \frac{\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}}{h_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}}{n \eta_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_2 \mathfrak{h}}{n \eta_2} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_3}{n \eta_3}, \quad (5a)$$

wo n den größten gemeinsamen Faktor der drei Zahlen h bezeichnet. Ferner ist $\frac{\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}}{\eta_1} = \frac{\mathfrak{a}_2 \mathfrak{h}}{\eta_2} = \frac{\mathfrak{a}_3 \mathfrak{h}}{\eta_3}$ der senkrechte Abstand d zweier mit Atomen besetzten Ebenen (η_1, η_2, η_3)[2]). Also folgt

$$n \lambda = 2 d \cos \varphi. \quad (6)$$

Diese wichtige Gleichung entspricht ganz der Bedingung dafür, daß bei der Spiegelung von Licht an einer planparallelen Glasplatte von der Dicke d ein Interferenzmaximum auftritt. Sie ist erfüllt, wenn die von zwei hintereinander liegenden, mit Atomen besetzten Ebenen (η_1, η_2, η_3) „gespiegelten" Wellen mit n Wellenlängen Gangunterschiede interferieren. Sie zeigt, was uns ja von der Optik her geläufig ist, daß am Orte eines Maximums der Wellenlänge λ auch die Wellenlängen $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{3}$, ... Maxima ergeben. Die Ordnungszahl n des betreffenden Interferenzmaximums ist der größte ganzzahlige Faktor der drei Zahlen h.

Die bisher besprochene Theorie setzt stets einfarbige Strahlung als einfallend voraus. Die Röntgenröhre liefert statt dessen Strahlung von einem breiten kontinuierlichen Spektrum. Dieser Umstand erschwert erheblich die Deutung der Interferenzfiguren. Unter diesen Umständen ist es doppelt erfreulich, daß es jüngst den Herren Bragg, sowie Moseley und Darwin[1]) gelungen ist, einfarbige Röntgenstrahlung zu isolieren und mit ihr die angegebenen Spiegelungsgesetze mit größter Genauigkeit zu be-

---

1) Beweis: Nach 4 ist die Komponente von $\mathfrak{a}_1$ nach der Richtung von $\mathfrak{h}$ $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h} = \frac{h_1 \lambda}{|\mathfrak{h}|}$. Denkt man sich $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ und $\mathfrak{h}$ von einem gemeinsamen Anfangspunkt O aus gezogen, und projiziert man die drei ersteren Vektoren auf $\mathfrak{h}$, so findet man danach auf der Geraden von $\mathfrak{h}$ die Strecken

$$O A_1 = \frac{h_1 \lambda}{|\mathfrak{h}|}, \quad O A_2 = \frac{h_2 \lambda}{|\mathfrak{h}|}, \quad O A_3 = \frac{h_3 \lambda}{|\mathfrak{h}|}.$$

Nun verschieben wir die drei projizierenden Geraden parallel, bis alle durch den Punkt H auf der Geraden von $\mathfrak{h}$ gehen, sie liegen dann alle in der gleichen zu γ senkrechten Ebene und schneiden die Geraden von $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ in den Abständen

$$\frac{OH}{OA_1} a_1 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda} \frac{a_1}{h_1}, \quad \frac{OH}{OA_2} a_2 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda} \frac{a_2}{h_2},$$
$$\frac{OH}{OA_3} a_3 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda} \frac{a_3}{h_3}$$

von O. Das heißt aber, die Achsenabschnitte der zu $\mathfrak{h}$ senkrechten Ebene verhalten sich wie $\frac{a_1}{h_1} : \frac{a_2}{h_3} : \frac{a_3}{h_3}$.

2) Beweis: Beim Übergang zu anderen Vektoren $\mathfrak{a}_1'$, $\mathfrak{a}_2'$, $\mathfrak{a}_3'$ nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}_1' &= \alpha_1^{(1)} \mathfrak{a}_1 + \alpha_1^{(2)} \mathfrak{a}_2 + \alpha_1^{(3)} \mathfrak{a}_3 \\ \mathfrak{a}_2' &= \alpha_2^{(1)} \mathfrak{a}_1 + \alpha_2^{(2)} \mathfrak{a}_2 + \alpha_2^{(3)} \mathfrak{a}_3 \\ \mathfrak{a}_3' &= \alpha_3^{(1)} \mathfrak{a}_1 + \alpha_3^{(1)} \mathfrak{a}_2 + \alpha_3^{(3)} \mathfrak{a}_3 \end{aligned} \quad \text{(die } \alpha_n^{(m)} \text{ ganze Zahlen)}$$

muß, da die Größe des Elementarparallelepipeds erhalten bleibt, die Determinante A der Koeffizienten $\alpha_n^{(m)}$ gleich 1 sein. Die Grundgleichungen (3) behalten bei diesem Übergang offenbar ihre Form, wenn man den Interferenzpunkt statt durch die h durch die Zahlen

$$\begin{aligned} h_1' &= \alpha_1^{(1)} h_1 + \alpha_1^{(2)} h_2 + \alpha_1^{(3)} h_3 \\ h_2' &= \alpha_2^{(1)} h_1 + \alpha_2^{2)} h_3 + \alpha_2^{(3)} h_3 \\ h_3' &= \alpha_3^{(1)} h_1 + \alpha_3^{(2)} h_2 + \alpha_3^{(3)} h_3 \end{aligned}$$

kennzeichnet. Die Umkehrungen, welche wegen $A = 1$

$$h_1 = A_1^{(1)} h_1' + A_2^{(1)} h_2' + A_3^{1)} h_3'$$
usw.

lauten, haben ebenfalls ganzzahlige Koeffizienten, so daß der größte gemeinsame Faktor n der Zahlen h auch größter gemeinsamer Faktor der h' ist. n behält somit bei dem Übergang von den $\mathfrak{a}$ zu den $\mathfrak{a}'$ seine Bedeutung.

Daraus schließen wir durch Anwendung der Gl. (5a), daß

$$\frac{\mathfrak{a}_1' \mathfrak{h}}{\eta_1'} = \frac{n \lambda}{|\mathfrak{h}|} = \frac{\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}}{\eta_1}$$

ist. Legen wir nun die Vektoren $\mathfrak{a}_2'$ und $\mathfrak{a}_3'$ in die Ebene (η_1, η_2, η_3), so werden deren Indizes, bezogen auf die Vektoren $\mathfrak{a}'$

$$\eta_1' = 1, \quad \eta_2' = \eta_3' = 0.$$

Ferner weist dann der Vektor $\mathfrak{a}_1'$ offenbar von einem Atom in einer derartigen Netzebene des Raumgitters zu einem Atom in der nächstbenachbarten Parallelebene. Da $\mathfrak{h}$ auf beiden senkrecht steht, ist deren Abstand

$$d = \mathfrak{a}_1' \mathfrak{h} = \frac{\mathfrak{a}_1' \mathfrak{h}}{\eta_1'} = \frac{\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}}{\eta_1}.$$

1) W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 88, 428, 1913; H. G. J. Moseley und C. G. Darwin, Phil. Mag. 26, 210, 1913.

stätigen. Das Nähere hierüber wird Ihnen nachher Herr Friedrich vortragen.

Bei den letztgenannten Versuchen war die zur Spiegelung benutzte Fläche am Kristall als Grenzfläche vertreten. Daß keineswegs nur sie „spiegelt", zeigen Aufnahmen von Bragg, Friedrich, Hupka u. a. Man sieht nämlich auf einer photographischen Platte neben den vom einfallenden und dem an der Grenzfläche gespiegelten Strahl geschwärzten Stellen stets noch eine große Zahl anderer Interferenzpunkte, welche an anderen kristallographischen Flächen scheinbar gespiegelt sind. Regelmäßigere Figuren als in diesem Falle aber findet man, wenn man den einfallenden Strahl in die Richtung einer kristallographischen Achse verlegt. Besonders viel untersucht sind die Fälle, in welchen die vierzählige und die dreizählige Symmetrieachse regulärer Kristalle die Durchstrahlungsrichtung ist. Es zeigt sich in den Photogrammen, an denen sich übrigens die Aussagen der Theorie über die Orte der Maxima leicht und genau bestätigen lassen, auf den ersten Blick ohne weiteres die genannte Symmetrie. Daneben haben diese Untersuchungen ergeben, daß im allgemeinen entsprechende Aufnahmen an verschiedenen regulären Kristallen kongruent sind[1]). Sie stimmen in der Lage der Punkte genau überein, unterscheiden sich freilich, uud zwar manchmal recht auffällig, durch deren Intensität. Das bemerkenswerteste Beispiel dafür ist der Diamant[2]). Während die anderen Aufnahmen stets auf Platten gemacht sind, welche im Sinn der einfallenden Strahlen hinter dem Kristall standen, liefert der Diamant als einziger Kristall Interferenzpunkte auch auf einer vor dem Kristall aufgestellten Platte. Diese Sonderstellung des Diamants hat in den letzten Wochen durch Debye[3]) ihre Deutung erhalten. Die Aussage, daß die Atome nach Raumgittern gelagert sind, bezieht sich ja unmittelbar nur auf die absolute Temperatur Null. Bei jeder anderen schwingen die Atome, wenn ihre Ruhelagen gebildet, um das Raumgitter. Diese Wärmeschwingungen werden wie bisher vollständig vernachlässigt und die so erhaltene Theorie läßt bei allen Kristallen auch Strahlung nach vorn erwarten. Daß diese sich nicht findet, erklärt Debye als Folge der Wärmebewegung und die besprochene Ausstrahlung des Diamanten entspricht durchaus einer thermischen Sonderstellung. Ihnen allen ist ja, vor allem durch Einsteins berühmte Arbeit[1]) über die spezifische Wärme des Diamanten bekannt, daß bei diesem Kristall die Wärme bei Zimmertemperatur ganz anomal klein ist. Nur nebenbei sei erwähnt, daß auch tetragonale (Zinnstein, Nickelsulfat) und hexagonale Kristalle (Beryll) bei Durchstrahlung in Richtung der Hauptachse untersucht sind.

1) de Broglie, C. R. 1913; M. v. Laue und F. Tank, Ann. d. Phys. 41, 1003, 1913.

2) M. v. Laue und F. Tank, Verh. d. D. Phys. Ges. 15 (im Erscheinen begriffen). Dort werden auch die später erwähnten Photogramme von Nickelsulfat, Zinnstein, Beryll, Quarz zum Teil reproduziert.

3) P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 678 u. 738, 1913.

Sehr eigentümlich verhalten sich manchmal hemiedrische Kristalle. Wohlbekannt ist ja, daß weit kompliziertere regelmäßigere Punktsysteme in der Struktur der Kristalle auftreten können, als es die bisher betrachteten einfachen Raumgitter sind. Nach Schönflies gibt es 230 derartige Punktsysteme, welche sich in unregelmäßiger Weise auf die 32 Kristallsysteme verteilen[2]). Es ist leicht, die Interferenztheorie auf sie auszudehnen. Als Gitterelement hat man dann nicht mehr ein einzelnes Atom, sondern den Komplex von Atomen eines und desselben Parallelepipedes anzusehen. Das Raumgitter, welches aus diesen Elementen besteht, ist wiederum ein einfaches. Schon daraus folgt, daß die Orte der Interferenzmaxima unter allen Umständen den Gleichungen 3 gehorchen müssen. Da sich aber zwischen den Atomen desselben Gitterelements auch noch Interferenzeffekte ausbilden, so können die Intensitäten der Interferenzpunkte durch den Bau des Gitterelements in mannigfaltigster Weise beeinflußt werden. Es gibt Fälle (Zinksulfid, Diamant, Nickelsulfat), in welchen kein Einfluß der Hemiedrie zu spüren ist. Dagegen zeigen Aufnahmen an Hauerit und Pyrit (von Herrn Friedrich)[3]), daß die Richtung parallel zur Würfelkante keine vierzählige, sondern nur noch eine zweizählige Achse dieser hemiedrischen Kristalle ist. Obwohl beide derselben Klasse angehören, unterscheiden sich dennoch ihre Interferenzbilder. Schließlich sei erwähnt, daß sich die Schraubenstruktur des Quarzes, welche unter anderen durch das optische Drehvermögen bewiesen wird, auch im Interferenzbild zeigt. Durchstrahlt man Rechtsquarz parallel zur Hauptachse, so findet man keineswegs wie beim Beryll hexagonale Symmetrie; zwar, richtet man seine Aufmerksamkeit allein auf die Lage der Punkte, so bleibt diese Symmetrie bestehen. Aber die Verteilung der Intensitäten entspricht ihr nicht, so daß man tatsächlich nur dreizählige Symmetrie beobachtet. Den Unterschied zwischen dem Rechts- und Linksquarz zeigen zwei Aufnahmen, bei welchen

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22, 180, 1907.

2) A. Schönflies, Kristallsystem und Kristallstruktur, Leipzig 1898.

3) W. Friedrich, Ann. d. Phys. (im Erscheinen begriffen).

eine Nebenachse Durchstrahlungsrichtung war; die beiden Bilder gehen durch Spiegelung ineinander über.

Alle diese Untersuchungen sind auf photographischen Wege gemacht. Trotz der geringen Intensität ist es zuerst Herrn Terada[1]) gelungen, die abgebeugten Strahlen auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar zu machen. Dreht man den Kristall, so kann man sich leicht überzeugen, wie alle Interferenzpunkte dem Spiegelungsgesetz entsprechend hin und her wandern. Sie ändern dabei im allgemeinen allmählich auch ihre Intensität.

Beim Anblick solcher Photogramme tritt natürlich die Frage an uns heran: Können wir mit Hilfe der Röntgenstrahlinterferenzen die Struktur eines Kristalles vollständig und eindeutig bestimmen? Damit wäre eins der wichtigsten Probleme der Kristallographie seiner Lösung nahe gebracht. Aus einer Interferenzfigur läßt sich diese Kenntnis nicht schöpfen. Wir stehen den Kristallen dabei ähnlich gegenüber, als sollten wir ein optisches Gitter ohne Mikroskop, allein aus seinen Spektren heraus untersuchen. Die Gesamtheit dieser Spektren enthält freilich, wie ja besonders Abbe betont hat, alle Elemente, aus denen sich das mikroskopische Bild zusammensetzt. Aber zur Konstruktion dieses Bildes genügt die Kenntnis der Lage und Intensität der Spektren nicht. Es kommt noch wesentlich auf die Phasen an, mit welchen diese gegeneinander schwingen. Um die Kristallstruktur zu „mikroskopieren", müßte man mindestens auch noch die Phasendifferenzen zwischen den verschiedenen Interferenzpunkten eines Photogrammes feststellen, und diese Aufgabe dürfte wohl eine recht schwierige sein. Wohl aber lassen sich, wie jüngst die Herren Bragg gezeigt haben, zwingende Schlüsse auf die Struktur ziehen, wenn man die Erfahrungen, die man beim Durchgang der Röntgenstrahlen in verschiedenen Richtungen macht, miteinander vergleicht.

Ebenso lassen sich schon jetzt gelegentlich Fragen nach Änderungen der Struktur aus dem Anblick einer Interferenzfigur beantworten. Wenn z. B. sich die Interferenzbilder selbst bei stark magnetischen Kristallen (Magnetit) nicht im Magnetfeld ändern, so wird man daraus schließen, daß die Struktur durch dessen Einfluß keine Änderung erfährt. Auch liegt es nahe, mit Röntgenstrahlen zu untersuchen, ob die „flüssigen" Kristalle ebenfalls ein Raumgitter haben. Die soeben von Herrn van der Lingen[2]) in Zürich an Paraazooxyanisol durchgeführte Untersuchung läßt diese Frage mit großer Sicherheit verneinen. Auch die von Herrn Friedrich gefundenen Beugungserscheinungen[1]) an isotropen Körpern werden vielleicht noch einmal ein wichtiges Hilfsmittel zur Lösung ähnlicher Fragen ergeben.

1) T. Terada, a. a. O.

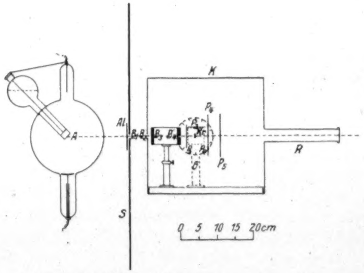
2) J. St. van der Lingen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 913, 1913.

1) W. Friedrich. diese Zeitschr. **14**, 317, 1913.

W. Friedrich (München), Röntgenstrahlinterferenzen. (Mit Tafel II.)

Ehe ich zu der Behandlung meines eigentlichen Themas, nämlich der Beantwortung der Frage übergehe, welche Aufschlüsse uns diese Interferenzerscheinungen über die Röntgenstrahlen selber, über ihr Spektrum und ihre Wellenlänge geben, möchte ich in kurzen Worten etwas über die Versuchsanordnung sagen, die von Herrn Knipping und mir bei der Entdeckung der Erscheinung verwandt wurde.

Dieselbe war äußerst einfach und ihre Hauptbestandteile lassen sich aus Fig. 1 entnehmen.



Abstand Antikathode—Kristall . . .	350	mm
„ Kristall—P_1 bzw. P_2 bzw. P_3	25	„
„ Kristall—P_4	35	„
„ Kristall—P_5	70	„

Fig. 1.

Der Kristall Kr, mit dem der Versuch gemacht werden soll, meist eine dünne (ca. 1 mm) Platte von einigen Quadratmillimetern Größe, ist in der üblichen Weise mit etwas Wachs auf dem Kristallhalter des Goniometers G, das hier nur durch einen Kreis angedeutet ist, befestigt und kann in jede gewünschte Orientierung gebracht werden. Durch den Kristall geht ein schmales Röntgenstrahlenbündel hindurch, das von den Strahlen, die von der Antikathode A der Röntgenröhre ausgehen, vermittels einiger dickwandiger Bleiblenden B_1 bis B_4 ausgeblendet wird. Vor, hinter, seitlich und oberhalb vom Kristall

sind senkrecht resp. parallel zum Primärstrahlbündel in schwarzem Papier eingewickelte photographische Platten $P_1 - P_5$ in einigen Zentimetern Abstand vom Kristall aufgestellt. Auf ihnen sollten sich etwaige Interferenzerscheinungen aufzeichnen. Ein starker Bleikasten K sowie ein großer Bleischirm S schützte die ganze Anordnung gegen ungewollte Strahlen.

Da sich aus bekannten Tatsachen über Röntgenstrahlen vermuten ließ, daß erhebliche Expositionszeiten notwendig sein würden, mußten Röhren mit Wasser- oder Luftkühlung benutzt werden, die eine starke andauernde Belastung vertrugen. Der Betrieb der Röhren geschah bei den ersten Versuchen vermittelst eines großen Funkeninduktors. Später wurde ein „Idealapparat" verwandt, d. h. ein Wechselstromtransformator mit Gleichrichter im sekundären Kreis, der von der Firma Reiniger, Gebbert und Schall uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt war. Dieser bewährte sich für einen rationellen Betrieb der Röhren ausgezeichnet.

Von den ersten Versuchsresultaten möchte ich Ihnen nur zwei im Bilde vorführen. Einmal diejenige Aufnahme, an der die Interferenzerscheinung entdeckt wurde (siehe Fig. 2[1])). Freilich fehlen hier noch die Regelmäßigkeiten in der Anordnung der Maxima und ihre Schärfe, die den Beschauer der späteren Aufnahmen frappieren, was ja bei der benutzten völlig wilden Orientierung des Kupfervitriolkristalls in bezug auf die Richtung des Primärstrahlenbündels nicht verwunderlich ist; jedoch lassen sich schon Andeutungen davon erkennen. Erst bei der Durchstrahlung der regulären Zinkblende ergab sich jenes wunderbar symmetrische Bild, das ich Ihnen jetzt als zweites zeigen will (siehe Fig. 3).

Was sagen uns diese Erscheinungen nun über das Spektrum der Röntgenstrahlen und was können wir über die Größe der Wellenlänge angeben? Fragen wir zunächst: Ist das Spektrum der Röntgenstrahlen ein kontinuierliches oder ist es vielmehr von der Natur eines Linienspektrums?

Die Interferenzfiguren mit ihren scharfen Maximis könnten uns glauben machen, daß das Spektrum diskontinuierlich linienartig ist; in der Tat glaubte M. v. Laue, daß seine Theorie in ihrer ursprünglichen Form nicht gut verträglich sei mit der Annahme eines kontinuierlichen Spektrums. Denn bei dem Zusammenwirken aller Gitterelemente, wie es ja die Lauesche Theorie annimmt, wären unter Voraussetzung eines ausgedehnten kontinuierlichen Spektrums d. h. des Vorhandenseins aller möglichen Wellenlängen die Richtungen, in denen die drei Bedingungsgleichungen zum Zustandekommen eines Maximums erfüllt wären, so zahlreich, daß die ganze photographische Platte gleichmäßig geschwärzt werden müßte, falls nicht einschränkende Bedingungen für das Zustandekommen der Interferenzen hinzutreten würden.

Indessen lehrt eine ganze Reihe von Erscheinungen, daß in der Tat ein kontinuierliches Spektrum vorhanden ist. Lassen Sie mich später auf diejenigen Umstände hinweisen, die imstande sind, die Schwierigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung zu beseitigen.

Wie Sie aus dem Vortrage meines verehrten Mitarbeiters entnehmen konnten, ist der Ausdruck $\frac{\lambda}{a}$ d. h. $\frac{\text{Wellenlänge}}{\text{Gitterkonstante}}$ für jeden Interferenzfleck durch die Orientierung des Kristalls, durch die Lage des Fleckes auf der photographischen Platte, sowie deren Abstand vom Kristall völlig bestimmt. Zu einem jeden Interferenzmaximum gehört demnach eine ganz bestimmte Wellenlänge. Verändert man die Orientierung des Kristalls, so verschiebt sich das Interferenzbild auf der photographischen Platte und für jede Lage eines Maximums bekommen wir im allgemeinen ein anderes $\frac{\lambda}{a}$, und da a dasselbe geblieben ist, ein anderes λ. Die Verschiebung der Interferenzmaxima beim Drehen des Kristalls ist nun, wie photographische Versuche gezeigt haben, und besonders wie der Augenschein auf dem Fluoreszenzschirm lehrt, eine vollkommen kontinuierliche, beweist demnach das Vorhandensein eines zusammenhängenden Spektrums. Bei einem linienartigen Spektrum müßten dagegen die Maxima gesetzmäßig sprunghaft aufleuchten und verschwinden.

In schöner Weise wurde das Vorhandensein des kontinuierlichen Spektrums gezeigt von den Herren W. H. und W. L. Bragg[1]) und später von Moseley und Darwin[2]). Besonders die beiden letzteren haben es eingehend studiert und bemerkenswerte Resultate bekommen. Neben dem kontinuierlichen Spektrum haben alle diese Forscher noch das Vorhandensein spektrallinienartiger Maxima im Spektrum festgestellt, deren Lage und Intensität von dem Material der Antikathode abhängig ist. Auf diese werde ich weiter unten zurückkommen.

Bei der Konstruktion der Versuchsanordnung, mit der das Vorhandensein und die Intensität der Interferenzmaxima mittels der Ionisations-

1) Die Figuren 2, 3, 7 befinden sich auf Tafel II.

1) W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 428, 1913.

2) H. G. J. Moseley und C. G. Darwin, Phil. Mag. **26**, 210, 1913.

methode, also auf elektrischem Wege gemessen wurde, gingen die Verfasser von der Braggschen Auffassung der Interferenzerscheinungen aus, nach der die Maxima als Spuren des an kristallographisch möglichen Ebenen reflektierten Primärstrahles aufzufassen sind. Fig. 4 zeigt

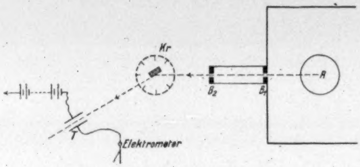


Fig. 4.

Ihnen die Versuchsanordnung ganz schematisch. Durch die beiden spaltförmigen Blenden B wird ein schmales Bündel aus den Strahlen, die von der Röntgenröhre R kommen, ausgeblendet, und fällt auf eine große Spaltfläche eines Kristalls K, der in einem Goniometer aufgestellt ist. Die an der Spaltfläche reflektierten Strahlen treffen in einen Detektor T. Hier ist durch geschickte Zuhilfenahme der Sekundärstrahlung und der Stoßionisation die Wirkung der äußerst schwachen Strahlung — es wird nur ungefähr $^1/_{1500}$ der auffallenden Strahlen reflektiert — so verstärkt worden, daß sie quantitativ gemessen werden kann. Durch die Anwendung einer Nullmethode wird die Genauigkeit noch erhöht.

Auf diese Weise wurde die Intensität des reflektierten Strahles sowie der Verlauf der Absorption der reflektierten Strahlen in Aluminium von streifender Inzidenz bis ungefähr 60^0 Einfallswinkel gemessen und es ergab sich dabei gleichfalls das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums und zwar, wie es scheint, mit wachsender Intensität und darauf folgendem plötzlichen Abfall nach den kurzen Wellenlängen zu. Auch wurde hier zum ersten Male experimentell die schon lange bestehende Behauptung bewiesen, daß der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen ein Maß ist für ihre Wellenlänge, und zwar ist dieser um so kleiner, je kleiner die Wellenlänge ist. Fig. 5 und 6 zeigen Ihnen den Verlauf der Reflexion an einer Steinsalzspaltfläche (100). Bei der ersteren, die von den Herren Bragg stammt, sehen Sie den Verlauf der Reflexion des kontinuierlichen Spektrums (in manchen Teilen gestrichelt). Daneben sind eine Reihe ziemlich scharfer Maxima vorhanden, von denen ich bereits gesprochen habe. In Fig. 6 sind diese Maxima, die übrigens von Moseley und Darwin dank ihrer feineren Versuchsanordnung noch als viel schärfer konstatiert wurden, weggelassen, und es zeigt sich

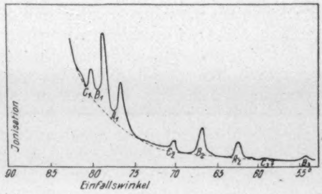


Fig. 5.

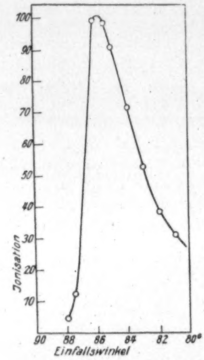


Fig. 6.

in dieser Kurve somit nur das kontinuierliche Spektrum.

Die Maxima stellen die charakteristischen Röntgenstrahlungen des Antikathodenmaterials dar und auch an ihnen hat sich die Richtigkeit der Interferenztheorie in schöner Weise beweisen lassen.

In dem Vortrage von Herrn v. Laue wurde Ihnen gezeigt, daß die Reflexion der Röntgenstrahlen an solchen Kristallflächen nicht der gewöhnlichen Spiegelung aus der Optik gleichzusetzen ist, sondern daß die Wellenlänge dabei noch eine große Rolle spielt. Wir haben es hier mit einer den Interferenzerscheinungen bei der Reflexion an einer planparallelen Glasplatte analogen Erscheinung oder, was wohl im Vergleich noch zutreffender ist, mit der Reflexion des Lichtes an sogenannten Lippmannschen Farbenphotographien zu tun. Das dabei geltende Gesetz ist Ihnen auch bereits aus dem vorhergehenden Vortrage bekannt; es lautete:

$$n\lambda = 2d\cos\varphi,$$

wo φ den Einfallswinkel, d den Abstand der reflektierenden Ebenen und n eine ganze Zahl bedeutet. Die oben erwähnten Maxima der

charakteristischen Strahlung konnten nun durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten klassifiziert werden, und zwar erhielten die Herren Bragg deren drei Arten von verschiedenem Durchdringungsvermögen. Sie sind in Fig. 5 mit A, B und C bezeichnet. Sie sehen nun das schöne Resultat, daß nach einem bestimmten Winkel die Strahlenart (Wellenlänge) des Maximums A wiederkehrt und der Winkel entspricht genau dem eben erwähnten Gesetz. Ebenso ist es bei den Maximis B und C, wo wir sogar drei Ordnungen konstatieren können. Moseley und Darwin konnten fünf verschiedene Arten von charakteristischer Strahlung in dem Spektrum der von ihnen benutzten Röntgenstrahlen isolieren und an ihnen die Richtigkeit der Theorie nachweisen. Nach einer kurzen Mitteilung von J. Herweg[1]) zeigen sich auch auf photographischem Wege die verschiedenen Arten der charakteristischen Strahlung als scharfe Linien auf dem Grunde des kontinuierlichen Spektrums.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß diese charakteristischen Strahlungen auch beim Zustandekommen unserer symmetrischen Interferenzbilder, besonders was die Intensität der einzelnen Maxima anbetrifft, eine Rolle spielen möchten. Dies scheint indessen nicht der Fall zu sein. Ich habe mit ganz verschiedenem Antikathodenmaterial die Zinkblende parallel einer Würfelkante durchstrahlt. Die erhaltenen Bilder waren ganz identisch. Unterschiede in der relativen Intensität der auf verschiedenen Ringen liegenden Maxima konnten nicht gefunden werden, die unbedingt hätten auftreten müssen, wenn die charakteristische Strahlung der Antikathode eine Rolle hierbei gespielt hätte. Nur die Gesamtintensität des Bildes war stark abhängig vom Antikathodenmaterial. Dies kann dadurch erklärt werden, daß das kontinuierliche Spektrum, aus dem die zu den einzelnen Interferenzmaxima gehörenden Wellenlängen stammen, bei den verschiedenen Materialien verschieden intensiv ist, daß aber die Lage seines Maximum, die die Betonung einzelner Flecke im Photogramm bewirkt, von dem Antikathodenmaterial unabhängig und vermutlich nur durch die Spannung der Röhre gegeben ist. Die Wellenlängen der charakteristischen Strahlung sind wahrscheinlich zu groß, als daß sie bei den photographischen Interferenzbildern in Betracht kämen[2]). Sie werden zu weit abgebeugt, um auf die photographische Platte gelangen zu können. Erst bei der Reflexion an Spaltflächen, resp. an kristallographischen Ebenen, deren Abstand voneinander gemäß ihrer dichten Besetzung mit Molekülen relativ sehr groß ist, kommen diese Strahlen zur Geltung.

Ich möchte hier eine Interferenzerscheinung erwähnen, die ich vor längerer Zeit an Kristallen gefunden habe, und die gleichfalls Aufschlüsse über das Spektrum der Primärstrahlen zu geben imstande ist.

Bei sehr langen Expositionszeiten erscheinen um die Spur des Primärstrahles auf der photographischen Platte regelmäßig angeordnete sternartige Streifen. Bei Sylvin und Steinsalz ist diese Erscheinung besonders stark ausgeprägt und es zeigt sich, daß sich jedes Interferenzmaximum innerhalb eines solchen radial nach der Spur des Primärstrahles hinlaufenden Streifens befindet. Fig. 7 zeigt Ihnen eine solche Aufnahme vom Sylvin, der 7^{0} geneigt gegen eine Würfelfläche durchstrahlt wurde. Leider gibt eine Reproduktion nicht die vielen gerade für diese Erscheinung wichtigen Einzelheiten wieder. Ich halte diese Streifen nach einer von Herrn Sommerfeld mündlich mir mitgeteilten Vermutung für die Kreuzgitterspektren, die von den einzelnen Molekülschichten hervorgerufen werden. Naturgemäß muß sich in diesen Spektren, besonders in denen niedriger Ordnungen, die noch nicht übereinander greifen, die ganze spektrale Intensitätsverteilung zeigen. Ebenso müssen sich die charakteristischen Strahlungen der Antikathode als Intensitätsmaxima zu erkennen geben, und in der Tat habe ich durch Photometrierungen die Andeutung solcher Maxima in den Kreuzgitterspektren erhalten. Die Ausgedehntheit der Kreuzgitterspektren beweist, daß kontinuierliche Spektralberichte vorhanden sind. Sie sehen hier, wie durch die Wirkung des Raumgitters aus diesen Kreuzgitterspektren eine bestimmte Wellenlänge herausgesiebt wird[1]).

An Hand der Figur könnte ich die Erfüllung noch anderer Folgerungen der Kreuzgittertheorie zeigen, indessen ist hier nicht der Ort noch die Zeit dazu; ich muß dieserhalb auf eine demnächst erscheinende Publikation hinweisen.

Angesichts der großen Anzahl von Tatsachen, die für das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums der Strahlen einer Röntgenröhre sprechen, will ich hier auf die Schwierigkeit zurückkommen, die die Lauesche Theorie bei der Annahme eines kontinuierlichen Spektrums in sich birgt. Die Theorie erfordert bei dieser Annahme eine ungleich größere Anzahl von Interferenzmaxima, als wirklich auf der photographischen Platte vorhanden sind.

1) J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 555, 1913.

2) Vergleiche auch die Werte für λ bei Laue und Moseley und Darwin.

1) Die jüngst von den Herren Wulff und Uspenski (diese Zeitschr. **14**, 783—787, 1913) beobachteten zarten koronaartigen Streifen bei ihren Reflexionsversuchen halte ich für dieselbe Erscheinung.

Aus der Optik ist uns nun bekannt, daß bei einem Interferenzvorgang Verstärkung nicht mehr auftritt, sobald die Anzahl der Wellenlängen-Gangunterschied einen gewissen Betrag überschreitet. Man spricht von Interferenzfähigkeit und Kohärenz. Sollten nicht beim Zustandekommen der Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen ähnliche Umstände mitsprechen? Diese von mir schon lange gehegte Vermutung, welche besonders durch die Tatsache gestützt wird, daß nur Interferenzmaxima mit relativ kleinen Ordnungszahlen beobachtet werden, hat neuerdings durch wichtige Arbeiten von Debije eine präzise Unterlage gefunden (Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 758, 1913). Debije untersucht allgemein den Einfluß der Wärmebewegung auf das Interferenzphänomen und findet als Folge der Wärmebewegung außer einer allgemeinen zerstreuten Schwärzung eine Schwächung der Intensität der Interferenzflecke. Diese Schwächung wird dargestellt durch einen Exponentialfaktor, dessen Exponent mit der absoluten Temperatur proportional ist (wenigstens bei nicht zu tiefen Temperaturen). Indem Herr Sommerfeld den Debijeschen Ausdruck dieses Exponenten umformte und etwas verallgemeinerte, konnte er zeigen[1]), daß der fragliche Exponent überdies proportional ist mit der Quadratsumme der Ordnungszahlen $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$. Bei Zinkblende muß man annehmen, daß etwa $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 < 100$ sein muß, damit nicht durch den Einfluß der thermischen Agitation der Interferenzeffekt ausgelöscht wird. Auch H. Bragg jr. operiert mit der entsprechenden Bedingung, welche er aber dahin formuliert, daß die den Interferenzfleck reflektierende im Innern des Kristalls gelegene Kristallfläche hinreichend dicht mit Molekülen besetzt sein soll. Den wahren Grund für das Hinzutreten dieser Bedingung hat man in der Wärmebewegung zu sehen. Jedenfalls wird hierdurch in befriedigender Weise die Bevorzugung kleiner Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3 erklärt und der Einwand beseitigt, daß nach der ursprünglichen Laueschen Theorie die Interferenzmaxima überall dicht liegen müßten.

Betrachten wir noch einmal Fig. 6, so sehen wir, daß die Intensität des reflektierten Strahls bei der Näherung an die streifende Inzidenz rapid abnimmt. Es scheint so, als ob hier das Spektrum der Röntgenstrahlen nach den kleinen Wellenlängen zu eine Grenze hat, oder vielmehr hier nicht mehr mit unseren Hilfsmitteln wahrgenommen werden kann. Auf eine solche Grenze hat zuerst W. L. Bragg bei der Diskussion unserer Photogramme hingewiesen[1]). Es zeigt sich nämlich bei den symmetrischen Aufnahmen, daß innerhalb eines bestimmten Ringes von Interferenzmaxima trotz ausgedehntester Exposition keine weiteren Maxima zu erhalten sind. Daraus schloß Bragg, daß die dazu nötigen kurzen Wellenlängen im Spektrum nicht mehr vorhanden sind. Wie ich kürzlich bei der Untersuchung isomorpher Kristallreihen gefunden habe, variiert auch diese innere Grenze des Auftretens von Maxima bei den verschiedenen Kristallen, und zwar, worauf mich Herr Professor A. Sommerfeld aufmerksam machte, in gesetzmäßiger Weise und in vollem Einklang mit der Theorie, so daß z. B. Chlorkalium (kleine Gitterkonstante) einen größeren inneren Grenzkreis hat wie Bromkalium (größere Gitterkonstante). Das Vorhandensein einer solchen Grenze des Spektrums ist übrigens auch aus theoretischen Gründen über die Entstehungsweise der Röntgenstrahlen sehr plausibel.

Ich will jetzt noch zu der Frage Stellung nehmen: Läßt sich die absolute Größe der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus den Interferenzversuchen ermitteln? Hierzu ist vor allen Dingen nötig, die Gitterkonstante unserer Kristalle zu kennen. Die Konstanten dieser Gitter lassen sich nun aus dem Molekulargewicht der kristallisierten Substanz, ihrer Dichte und der Zahl der Moleküle im Grammolekül, sowie den kristallographischen Daten berechnen. Aber gerade die letzteren, die die Anordnung der Moleküle im Kristall bedeuten, sind es, die wir nicht genau kennen. Je mehr Raumgitter wir ineinander stellen müssen, was zur Erklärung der Hemiedrien nötig ist, um so größer wird die Konstante des einzelnen Raumgitters und um so größer die Wellenlänge der aus den Interferenzfiguren berechneten Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Wir stehen hier vor der peinlichen Tatsache, zwei Unbekannte und eine Gleichung zu haben. Wir kennen weder die absolute Größe der Gitterkonstante noch die der Wellenlänge.

Wenn wir mit der einfachsten kubischen Gitterstruktur rechnen, können wir höchstens den kleinstmöglichen Wert der zu jedem Interferenzmaximum gehörigen Wellenlänge angeben; bei anderer Annahme über die Gitterstruktur findet man andere, und zwar größere Werte von λ. Sicher sind die Versuche der Herren Bragg, bestimmte einfache Gitter (z. B. flächenzentrierte kubische Gitter) zugrunde zu legen und dadurch das Fortfallen gewisser nach der Laueschen Theorie möglicher Maxima zu erklären, sehr beachtenswert und z. B. beim Diamant sehr erfolgreich. Immerhin ist dieses nicht

1) Vgl. hierzu den Schluß des Berichts von Herrn Laue für den 2. Solvay-Kongreß, in welchen die Sommerfeldsche Bemerkung aufgenommen ist.

1) W. L. Bragg, Cambr. Proc. **17**, 43—57, 1913.

ohne eine gewisse Willkür und nur auf ziemlich indirektem Wege möglich. Und so ist es also von größter Wichtigkeit sowohl für die Kristallographie wie auch für die Kenntnis der Röntgenstrahlen, entweder das Gitter oder die Wellenlänge unmittelbar experimentell bestimmen zu können. Ich halte die Wellenlänge für dasjenige, was wohl noch am ehesten bestimmt werden kann, und zwar durch Beugungsversuche am Spalt. Die Versuche von Walter und Pohl genügen in der Hinsicht noch nicht, da sie zu inhomogene Strahlen benutzten. Jetzt, wo es möglich ist, homogene Röntgenstrahlen durch die Interferenzversuche zu isolieren, ist es dringend notwendig, diese Versuche zu wiederholen. Freilich wird die Expositionsfrage hier auch eine wesentliche Rolle spielen; aber auch die dadurch hervorgerufenen Schwierigkeiten werden sich beseitigen lassen. Ist aber einmal die Wellenlänge, z. B. einer charakteristischen Strahlung, durch einen solchen Versuch bestimmt, so wird es ein leichtes sein, diese Strahlenart durch ihren Absorptionskoeffizienten bei den Interferenzversuchen an anderen Kristallen wiederzufinden. Dann können wir die Konstante des im Kristall wirkenden Gitters genau bestimmen, und es ist damit auch die Möglichkeit gegeben, der für die Kristallographie so äußerst wichtigen Frage nach der Struktur der Kristalle näher zu treten.

Zum Schlusse will ich noch darauf hinweisen, daß die Vorstellungen, die wir uns auf Grund der Entstehungsweise der Röntgenstrahlen (durch Bremsung der Kathodenstrahlteilchen) sowie anderer physikalischer Eigenschaften derselben, wie das Vorhandensein von Polarisation, der Gültigkeit der Stokesschen Regel für die charakteristische Sekundärstrahlung usw. von der Natur der Röntgenstrahlen gemacht haben, in völligem Einklang stehen mit den Tatsachen, die uns die Interferenzversuche an Kristallen geben, wenn auch durch diese die elektromagnetische Wellennatur der Röntgenstrahlen erst wirklich bewiesen ist. Auf der einen Seite haben wir die Brems- oder Impulsstrahlung, die durch den Kristall als Dispersionsapparat Fouriers zerlegt als kontinuierliches Spektrum auftritt, während andererseits sich die charakteristischen Strahlungen der Antikathode auf dem kontinuierlichen Spektrum als Hintergrund durch scharfe Spektrallinien abheben.

Diskussion

zu den Vorträgen von Laue, Friedrich und Wagner[1]).

Schaefer: Ich möchte eine Bemerkung zu der Frage machen, die Herr Friedrich anschnitt, daß man zwei Unbekannte in einer Gleichung hat, nämlich den Abstand der Moleküle und die Wellenlänge. Ich habe mich seit langem mit der Frage beschäftigt, ob die Wellenlänge auf anderem Wege zu bestimmen ist. Da habe ich an Beugungsgitter gedacht, die wir nach der Anschauung von Braun in den Braunschen Gittern haben. Bei den sichtbaren Wellen ist es nicht mehr als Gitter zu gebrauchen, weil der Abstand der Gitterstäbe klein ist gegen die Wellenlänge. Die Gitterstäbe dieses supponierten Hertzschen Gitters lassen sich weder im Mikroskop noch im Ultramikroskop auflösen. Wenn sie also vorhanden sind, sind sie sehr eng aneinander. Ich habe schon vor den Laueschen Entdeckungen die Idee gehabt, um die Braunschen Gitter aufzulösen, mit Röntgenstrahlen an die Braunschen Gitter heranzugehen. In der Mitteilung, die ich vorgestern[1]) hier machte, glaube ich, haben wir eine quantitative Theorie der Braunschen Gitter, und ich glaube, wenn wir Röntgenstrahlen da heranbringen, daß man da eine reguläre Beugungserscheinung bekommt. Ich hatte die Absicht, das zu machen, weiß aber nicht, ob ich die Zeit dazu finden werde, und möchte das anregen, da in der Hand so erfahrener Experimentatoren ein Erfolg eher zu versprechen ist.

v. Kowalski: Ich möchte zwei Fragen stellen, zunächst eine an Herrn Dr. Friedrich: Dr. Hupka hat bei Versuchen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beobachtet, daß bei Platinblechen, die gewalzt oder gehämmert sind, starke Beugungserscheinungen zum Vorschein kommen. Wenn das Platinblech ausgeglüht wird, verschwinden diese Erscheinungen wieder. Ich glaube, das wird in Zusammenhang mit der Kreuzgittertheorie zu bringen sein. Könnte man es nicht als eine Folge der lamellaren Struktur des gewalzten Platins erklären? Dann eine Frage an Herrn Laue. Er hat gezeigt, wie schön bei Quarz die schraubenartige Struktur zum Vorschein kommt. Wäre es nicht möglich, ähnlich wie bei künstlicher Nachahmung der Quarzstruktur, durch Glimmer oder andere Kombinationen eine schraubenartige Struktur nachzuweisen; könnte man da nicht ähnliche Photographien erhalten?

Laue: Wenn man die Quarzstruktur mit einer Glimmerkombination nachahmen wollte, so müßte man jedenfalls die Glimmerblättchen bis auf Strecken genau lagern, welche Bruchteile von Röntgenstrahlwellen darstellen; dazu haben wir vorläufig kein Mittel.

Mein verehrter Mitarbeiter Herr Friedrich hat mich hier etwas schlecht gemacht, indem

1) Der Vortrag Wagner wird voraussichtlich im nächsten Heft erscheinen.

1) Vgl. diese Zeitschr. **14**, 1118, 1913.

er mir die Ansicht zuschrieb, es wäre das Spektrum der primären Röntgenstrahlung monochromatisch. Daran habe ich nie gedacht; und wenn ich mich früher über die Frage, wie die Einfarbigkeit der abgebeugten Strahlen entsteht, vielleicht nicht klar ausgesprochen habe, so geschah dies, weil ich gegen die einzige Erklärungsmöglichkeit, die ich sah, selbst schwere Bedenken hatte. Diese Möglichkeit bestand aber darin, den Atomen stark selektive Eigenschaften zuzusprechen, so daß diese aus der Fülle der in der einfallenden Strahlung vorhandenen Wellenlängen auf nur wenige ansprechen sollten. Freilich ist inzwischen diese Ansicht widerlegt; wäre sie richtig, so müßten schon bei kleinen Drehungen des Kristalls die vorhandenen Interferenzpunkte verschwinden und andere auftauchen, entsprechend der selektiven Spiegelung in Braggs Versuchen. Davon ist aber keine Rede; vielmehr wandern dabei die vorhandenen Interferenzpunkte mit nur langsam veränderlicher Intensität nach dem Spiegelungsgesetz.

Friedrich: Die Versuche von Hupka können wohl nicht als solche Kreuzgitterspektren aufgefaßt werden. Wir haben diese Streifen und sternförmigen Bilder schon vor längerer Zeit bei einer Reihe von Metallen bekommen. Wir sahen, in Übereinstimmung mit Herrn Hupka, den Grund für die Entstehungsweise dieser Bilder darin, daß bei einem festen Körper, in erster Linie wohl bei den Metallen, die Struktur eine mikrokristallinische ist. Da nun die Form der Flecken von der Größe und Orientierung der Kriställchen in bezug auf das Primärbündel abhängt, so wird darauf wohl die streifige Form der Flecken zurückzuführen sein. Bei Ausglühen ändert sich bekanntermaßen die Struktur und damit die Beugungserscheinung. Auch würde die von Herrn Hupka angewandte Expositionsdauer die Kreuzgittererscheinung wohl nicht herausbringen; sie betrug in meinem Falle ca. 50 Stunden.

Rinne: Unter dem Eindruck dieser herrlichen Forschungsergebnisse drängt es mich, vom Standpunkte der Mineralogen unsere Dankbarkeit zu bekunden für die Hilfe, die wir auf dem Forschungsgebiete der Kristallographie durch Herrn Laue und seine Mitarbeiter erfahren haben. Zur Sache selbst möchte ich folgendes sagen: Für uns fragt es sich, gibt es 7 oder 32 kristallographische molekularstrukturelle Bautypen? Daß es nicht 7 sind, scheint aus dem vom Kollegen Laue vorgeführten Beugungsdiagramm des Eisenkieses hervorzugehen, das auf Hemiedrie hinweist, also über den Rahmen der 7 holoedrischen Typen hinausgeht. Dann ist aber doch wunderbar, daß die Zinkblende an den Würfelschnitten gar nichts zeigt von ihrem digyrischen hemiedrischen Bau. Das ist ein noch aufzuklärender Punkt.

Dann habe ich eine zweite Frage. Für die Erkenntnis, ob die in Rede stehenden Beugungserscheinungen von der Molekularstruktur des Kristalls oder von anderen Umständen abhängen, ist es sehr wichtig zu erfahren, ob bei dem Umschlag von einer Modifikation in eine andere mit abweichender Symmetrie sich das Bild der Beugungsfigur ändert oder nicht. Der Quarz z. B. zeigt, wie wir soeben gesehen haben, bei niederer Temperatur im Beugungsbilde trigyrischen Bau seiner Schnitte senkrecht zur Vertikalachse. Wenn wir ihn über 575^0 erhitzen würden, so müßte er den sechszähligen Bau aufweisen, falls die Laueschen Röntgenstrahlendiagramme von der Molekularstruktur abhängen. Ich glaube nicht, daß es Schwierigkeiten bieten würde, Erhitzungsvorrichtungen anzubringen, um Präparate bei der Röntgendurchstrahlung über 575^0 zu erwärmen. Im übrigen gibt es ja mancherlei sonstige Kristalle mit niedrigerem Umschlagspunkt, aber der Quarz wäre ein besonders hübsches und wichtiges Beispiel zur Prüfung dieser fundamental wichtigen Frage.

Dann möchte ich noch eine Anregung vorbringen: nämlich nicht aufzubauen, wie vorhin vorgeschlagen wurde, sondern Kristalle abzubauen und die Veränderung ihres Röntgendiagramms zu studieren. Bei gewissen Kristallen ist ja die Möglichkeit vorhanden, daß man sie chemisch ändern kann, ohne daß das Kristallgebäude einstürzt, z. B. beim Magnesiumhydroxyd in der Form des Bruzits. Bei ihm könnte man zwei ineinandergestellte Raumgitter annehmen, eins aus MgO, eins aus H_2O bestehend. Beim Erhitzen verliert das Magnesiumhydroxyd sein Wasser, und es bleibt Magnesiumoxyd über; seine Teilchen sind noch kristallographisch orientiert; es ist, wie wenn man aus einem Fachwerkbau die Füllungen zwischen den Balken herausnimmt. Der Bau wird dann gewissermaßen luftiger und locker, aber die Ornamentik tritt doch noch im verbleibenden Balkensystem hervor. Ich möchte also vorschlagen, den Bruzit und andere sich entsprechend verhaltende Körper, wie Zeolithe, Koenenit, Biotit usw. vor und nach ihrem Ab- bzw. Umbau nach der Laueschen Methode zu untersuchen. Schließlich hebe ich hervor, daß es kristallographisch von besonderer Wichtigkeit ist, die genaue Orientierung der Beugungsdiagramme zum kristallographischen Umriß, zu den Spaltflächen, Translationsflächen und Ebenen der Zwillingsgleitung kennen zu lernen. Ein Bündnis zwischen Kristallographie und Physik wäre bei dem experimentellen Verfolgen der von Kollegen Laue und seinen Mit-

arbeitern entdeckten vielversprechenden Erscheinungen gewiß von Nutzen.

Laue: Die erste Frage war die nach der Hemiedrie. Hierbei haben alle regulären Kristalle, auch die hemiedrischen, keinen Einfluß der Hemiedrie gezeigt mit einziger Ausnahme von Pyrit und Hauerit. Das ist kein Widerspruch, weil nach der Theorie die Hemiedrie Einfluß haben kann, aber nicht zu haben braucht. Hierüber genauen Aufschluß zu geben, muß der Zukunft vorbehalten bleiben. Was die Änderung des Interferenzbildes bei Polymorphismus anlangt: Versuche dieser Art sind noch nicht gemacht worden, werden wohl aber nicht auf Schwierigkeiten stoßen. Ich will gern versuchen, was sich in den nächsten Wochen machen läßt. Dasselbe gilt für den Abbau des Magnesiumhydroxyds.

Wegscheider: Wäre es nicht möglich, in gewissen Kristallen Störungen des Raumgitters durch Molekularbewegungen anzunehmen, die sich bei gewöhnlichem Licht nicht bemerkbar machen, wohl aber die Interferenzen bei Röntgenstrahlen stören?

Lehmann: Ich möchte mit besonderer Freude begrüßen, daß Herr Laue auch die flüssigen Kristalle in den Kreis seiner Versuche gezogen hat, und möchte bei dieser Gelegenheit auf ein Mißverständnis hinweisen, das häufig beobachtet wird. Die Erstarrung wird nach der üblichen Theorie so aufgefaßt, daß dieselben Moleküle, welche in der Schmelze regellos aggregiert sind, sich bei der Erstarrung zu Raumgittern zusammenfinden. Es gäbe also zwei und nur zwei Arten von molekularer Anordnung, die regellose und die Raumgitterstruktur. Meine Behauptung, es existierten flüssige Kristalle, ist deshalb häufig so aufgefaßt worden, ich wollte sagen, es gäbe zwei Arten von Flüssigkeiten, die mit regelloser Molekularaggregation und die mit Raumgitteranordnung. Das ist aber das Gegenteil dessen, was ich sage. Auf Raumgitteranordnung können wir ja immer nur schließen aus polyedrischer Form, welche durch molekulare Treppenbildung zu erklären ist. Ich habe auf Raumgitteranordnung in Flüssigkeiten niemals aus dem optischen Verhalten geschlossen. Daraus kann man eben gar nicht darauf schließen. Anisotrope Moleküle können parallel sein und hierdurch optische Anisotropie bedingen, ohne in den Ecken eines Raumgitters angeordnet zu sein. Raumgitteranordnung ist bei kristallinischen Flüssigkeiten im allgemeinen sehr selten. Z. B. berichtete ich gestern, daß bei Ammoniumoleat wohl die eben entstehenden kleinsten Kriställchen solche besitzen, daß aber, sobald zwei, drei oder mehr zusammenfließen, wir dann nicht mehr von Raumgitteranordnung sprechen können. Die Ebenen der Plättchen sind vielleicht noch parallel, die Kanten aber beliebig verdreht, vielleicht in beständig wechselnder Richtung. Wir haben in diesem halbisotropen Zustand keineswegs eine Raumgitteranordnung. Freilich haben wir noch eine von der Kugelform abweichende (doppeltkegelförmige) Gestalt, und ich glaube wohl, daß wir bei diesen flüssigen Kristallen, die ich als „fließende" in eine besondere Abteilung gestellt habe, falls die Blättchen in gleichen Abständen stehen, vielleicht noch etwas von Interferenz bei Röntgenstrahlen sehen könnten. Die von Herrn van der Lingen untersuchten flüssigen Kristalle gehören zu der „als flüssige Kristalle ohne Gestaltungskraft" bezeichneten Art, bei welchen wir gar keine regelmäßige Form, die auf molekulare Treppenbildung schließen ließe, beobachten, sondern nur Achsen, um welche die Moleküle in Ringen gruppiert sind. Hier ist es unmöglich, Interferenz bei Röntgenstrahlen zu bekommen, wie in der Tat Herr van der Lingen ja auch konstatiert hat.

Pohl: Herr Friedrich regte an, die Messungen zu wiederholen bei Beugungsspalten, die einer geometrischen Ausmessung zugänglich sind. Die Messungen, die vorliegen, lassen erkennen, daß Spalte von einigen μ Breite in Frage kommen. Es steckt darin eine sehr vage Voraussetzung, nämlich daß die benutzten Formeln auch für Spalte endlicher Dicke gelten. Abgeleitet sind sie immer für optische Spalte, bei denen mathematische Grenzlinien vorhanden sind. In der Wirklichkeit hat man keinen Spalt, sondern eine tiefe Schlucht, und es gibt noch keine Möglichkeit, den Interferenz- und Beugungsprozeß durchzurechnen für Spalte, bei denen Tiefen in Frage kommen. Die Resultate zu erhalten, wird erst möglich sein, wenn von theoretischer Seite gezeigt ist, wie man für Spalte mit Tiefen die Formeln und Rechnungen zu gestalten hat.

Schaefer: Hierzu möchte ich mir eine Bemerkung gestatten. Ich möchte nicht glauben, daß dies Bedenken ein sehr schwerwiegendes ist. Es hat sich durch jüngere Untersuchungen über Beugung gezeigt — ich nenne besonders Herrn F. Reiche, der die Beugung an einem breiten Keil untersucht hat —, daß die Tiefe des Spalts wohl keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat hat. Man kann sagen, die alte Kirchhoff-Huygenssche Beugungstheorie hat sich in einer Weise über ihren Gültigkeitsbereich hinaus bewährt, wie man es früher nicht geahnt hat. Eine theoretische Lösung der Aufgabe wäre natürlich erfreulich, aber auch nicht allzu schwierig.

Friedrich: Die Reflexionsversuche von Bragg am Steinsalz haben gezeigt, daß bei ein-

fach kubischer Anordnung des *NaCl* bereits Wellenlängen von beträchtlicher Größe auftreten. Die Wellenlängen, die bei unseren Versuchen, d. h. bei der Durchstrahlung, parallel einer Würfelkante auftreten, sind viel kleiner als die bei Reflexionsversuchen mit Spaltflächen, wo der Abstand der molekularen Reflexionsflächen zufolge der dichten Besetzung der einzelnen Fläche viel größer ist als bei den Flächen, die in unseren Falle als reflektierende innere Flächen in Frage kommen. Die Kristalle sind nun sicher aufgebaut aus vielen ineinander gesetzten Raumgittern; daher wird die Gitterkonstante des einzelnen Gitters entsprechend der dritten Wurzel aus der Anzahl der Gitter größer. Beim *ZnS* z. B., das die Kristallographen sich wohl aus 32 Raumgittern aufgebaut denken, wird die Konstante mehr als dreimal größer, demnach auch die Wellenlängen der reflektierten Strahlen, und ich glaube, man wird in den Bereich kommen, wo sichtbare Maxima bei den Beugungsversuchen mit dem Spalt auftreten könnten, besonders bei Verwendung einer charakteristischen Strahlung.

G. Tammann (Göttingen), Über die Theorie des Polymorphismus.

Einer freundlichen Aufforderung folgend, werde ich die Ehre haben, Ihnen die Resultate meiner Arbeiten über den Polymorphismus darzulegen.

Ich bin durch die Entdeckungen meiner geehrten Vorredner in der glücklichen Lage, bei Ihnen eine gebührende Wertschätzung der Raumgittertheorie voraussetzen zu können und knüpfe infolgedessen an diese Theorie an, deren Berechtigung jetzt ad oculos demonstriert ist.

Atomistik.

Viele Stoffe sind befähigt, in mehreren verschiedenen Kristallformen, deren thermodynamische Eigenschaften: Energieinhalt, Volumen usw. sich wesentlich voneinander unterscheiden, zu kristallisieren. In der Regel sind dann die kristallographischen Symmetrieeigenschaften der verschiedenen Formen verschieden, es werden also von den Molekülen in der Regel verschiedene Raumgitter besetzt. Nun liegen zwei Möglichkeiten vor: bei der Kristallisation kann sich das Molekulargewicht ändern, oder es bleibt unverändert. Ich werde Ihnen später Tatsachen mitteilen, aus denen folgt, daß in der Regel sich das Molekulargewicht bei der Kristallisation nicht ändert. Da für eine große Gruppe von Flüssigkeiten, die normalen, durch van der Waals, Eötvös und andere als erwiesen betrachtet werden kann, daß das Molekulargewicht bei ihrer Kondensation aus Dampf sich ebenfalls nicht ändert, so darf man bei Berücksichtigung jener Tatsachen sagen, daß das Molekulargewicht für viele Stoffe von dem Aggregatzustande unabhängig ist; es sind das die Stoffe, welche im flüssigen Zustande normal sind. Beobachtet man bei normalen Flüssigkeiten Polymorphismus, so wird man anzunehmen haben, daß die verschiedenen Formen aus derselben Molekülart, die sich in verschiedene Raumgitter geordnet hat, aufgebaut sind.

Die Raumgitter wären aber ganz unbeständig, wenn nicht die Moleküle selbst mit polaren Kräften, deren Richtung und Größe sich mit der Natur des Raumgitters ändert, ausgestattet wären. Vergleicht man die Verdampfungs- und Schmelzwärmen, so führt die Rechnung zum Resultat, daß, während die Verdampfungswärmen als Summe der Arbeiten gegen äußere und innere Kräfte aufzufassen sind, bei den Schmelzwärmen hierzu noch ein Hauptglied, das die Energieaufnahme beim Isotropwerden des anisotropen Moleküls plus der Änderung der potentiellen Energie vom Übergang aus der Anordnung des Raumgitters in die vollkommene Unordnung des isotropen Zustandes darstellt, hinzukommt. Dieses Glied der Schmelzwärme ist ihr Hauptglied; seine Existenz lehrt, daß bei der Kristallisation die Moleküle erhebliche Energieverluste erleiden. Da ferner die Erfahrung darauf hindeutet, daß dieser Energieverlust pro g/Mol., dividiert durch die absolute Temperatur des Schmelzpunkts, für normale Flüssigkeiten, wenn diese in ein und demselben Kristallsystem kristallisieren würden, von der Zusammensetzung des Moleküls unabhängig ist, und da andererseits sowohl im anisotropen als auch im isotropen Zustande die Vermehrung des molekularen Energieinhalts infolge von Temperatursteigerung von der Zusammensetzung additiv abhängt (Neumann-Kopps Regel), so muß man schließen, daß das Etwas, was beim Isotropwerden der Moleküle Energie aufnimmt, nicht materieller Natur ist.

In den Molekülen existiert also ein Ding, welches bei ihrem Anisotropwerden seine molekulare Entropie in einer von der Zusammensetzung des Moleküls unabhängigen Weise ändert und dadurch die Moleküle befähigt, in Raumgittern verschiedener Stabilität sich zu ordnen.

Man darf sich wohl vorstellen, daß das Etwas, was alle Moleküle enthalten, in den isotropen Molekülen ungeordnete Schwingungen, in den anisotropen aber geordnete aus-

führt, die das Auftreten polarer Kräfte zur Folge haben. Die Impfwirkung in unterkühlten Schmelzen wäre dann einer Resonanzwirkung vergleichbar.

Die Kristallisation einer normalen Flüssigkeit, die aus einer Art von Molekülen besteht, würde darin bestehen, daß ihre Moleküle, wie angedeutet, anisotrop werden und sich in das ihrer Anisotropie entsprechende Raumgitter ordnen. Die Erfahrung lehrt nun, daß ein und dieselbe Molekülart verschiedene Arten der Anisotropie annehmen, eine normale Flüssigkeit in mehreren thermisch verschiedenen Formen kristallisieren kann.

Die Reihenfolge der Kohäsionskräfte, die der mittleren inneren Drucke, wird die Reihenfolge der Stabilitäten der Formenreihe bestimmen, indem die Form mit höchstem mittleren inneren Druck am stabilsten sein wird. Wenn die Differenz der inneren Drucke in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Druck unter allen Umständen ihr Vorzeichen nicht änderte, so würde sich die Reihenfolge der Stabilitäten der verschiedenen Formen auch nicht ändern. In der Tat hat die Erfahrung bei den Formen normaler Flüssigkeiten einen solchen Stabilitätswechsel noch nie feststellen können. Daraus ist aber zu schließen, daß der Polymorphismus normaler Flüssigkeiten nicht durch Verschiedenheit des Molekulargewichts oder durch Isomerie der Moleküle, sondern durch die Verschiedenheit der Raumgitter, der ein verschiedener Schwingungszustand der Moleküle zugrunde liegt, bedingt ist.

Bei assoziierten Flüssigkeiten, die Gemische mehrerer Molekülarten sind, wird bei Änderung der Temperatur und des Druckes die Molekularkonzentration der Flüssigkeit sich ändern. Ähnlich wie aus den Mischungen zweier verschiedener Flüssigkeiten gewisser Zusammensetzungen der eine, aus Mischungen anderer Zusammensetzungen der andere Stoff kristallisiert, so kann bei assoziierten Flüssigkeiten dasselbe betreffs der verschiedenen in ihnen vorhandenen Molekülarten eintreten.

Wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit der zur Raumgitterbesetzung nicht gelangenden Molekülart in die kristallisierende groß ist, so wird die Kristallisation bei konstanter Temperatur verlaufen. Man wird also in dieser Beziehung es der Flüssigkeit in der Regel nicht anmerken können, daß sich in ihr während der Kristallisation eine chemische Reaktion vollzieht. Nur wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist im Verhältnis zur Geschwindigkeit des molekularen Umsatzes, treten Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit[1]) auf, welche auf das Stattfinden einer solchen Reaktion hinweisen.

Die molekulare Zusammensetzung einer assoziierten Flüssigkeit ist aber von dem Druck und der Temperatur abhängig, und zwar wird die Konzentration der Moleküle kleineren Molekularvolumens mit steigendem Druck zunehmen und mit wachsender Temperatur wird die Konzentration der Moleküle größerer Molekularentropie zunehmen. Wenn eine Molekülart zugleich das kleinere Volumen und den größeren Entropieinhalt hat, so wird sich ihre Konzentration bei steigendem Druck in der Flüssigkeit bei den Drucken und Temperaturen der normalerweise mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen ansteigenden Schmelzkurven vergrößern, während die Flüssigkeit an der anderen Molekülart verarmt. Die Folge wird sein, daß die Molekülart kleineren Volumens, welche bei kleineren Drucken nicht zur Kristallisation gelangte, bei höheren Drucken sich kristallbildend betätigt. Jeder Kristallart entspricht nun eine Schmelzkurve; der Schnittpunkt beider Schmelzkurven ist ein Tripelpunkt, in den noch eine dritte Gleichgewichtskurve, die der beiden Kristallarten, trifft. Es folgt also, daß zwei Kristallarten, die aus zwei verschiedenen Molekülarten bestehen, eine Gleichgewichtskurve, auf der ein Wechsel ihrer Stabilitäten eintritt, haben müssen, oder daß zwei aus verschiedenen Molekülen gleicher Zusammensetzung aufgebaute Kristallarten gleicher oder verschiedener Raumgitterordnung partiell stabil sein werden, weil jede derselben ein Zustandsfeld stabiler Zustände besetzt.

Natürlich kann jede Molekülart nicht nur ein, sondern wahrscheinlich auch mehrere Raumgitter besetzen. Wenn das der Fall ist, so würde man mehrere Raumgitter besetzt mit einer Molekülart, und mehrere besetzt mit einer anderen Molekülart haben. Eine Reihe von Kristallarten, die aus einer Molekülart aufgebaut sind, wollen wir zu einer Gruppe zusammenfassen. Wir können dann auch sagen, daß aus einer normalen Flüssigkeit nur die Kristallarten einer Gruppe sich bilden können, während aus einer assoziierten Flüssigkeit sich Kristallarten mehrerer Gruppen bilden können, aber nicht zu bilden brauchen. Sollte nämlich eine assoziierte Flüssigkeit nur aus zwei Molekülarten bestehen und bei kleineren Drucken die Konzentration der Moleküle kleineren Molekularvolumens schon so groß sein, daß sich diese Molekülart kristallbildend betätigt, so

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 81, 171, 1912.

kann bei höheren Drucken die Bildung einer zweiten Molekülart nicht mehr eintreten und aus der assoziierten Flüssigkeit könnten sich nur die Formen einer Gruppe bilden.

Auf Grund einfacher atomistischer Betrachtungen sind wir also zu einem Resultat gelangt, das man durch die Erfahrung prüfen kann. Dasselbe lautet: In den Zustandsdiagrammen von Stoffen, die in flüssigem Zustande normal sind, dürfen keine Umwandlungskurven, Gleichgewichtskurven zweier Kristallarten, auftreten; solche Gleichgewichtskurven sind nur in den Zustandsdiagrammen von Stoffen, die im flüssigen Zustande assoziiert sind, zu erwarten, sie brauchen aber auch in diesen Zustandsdiagrammen nicht aufzutreten.

Aus einfachen atomistischen Betrachtungen hatte sich auch eine Klassifikation der polymorphen Formen, die um so nützlicher werden wird, je mehr sich unsere Kenntnisse dieses Gebiets erweitern werden, ergeben. Wir haben zwischen Kristallgruppen zu unterscheiden. Zu einer solchen Gruppe gehören Formen, deren Stabilitäten ihre Reihenfolge bei Änderung der Temperatur und des Drucks beibehalten; nur eine dieser Formen ist absolut stabil, alle anderen sind in verschiedenem Maße instabil. Die Formen verschiedener Gruppen können untereinander ins Gleichgewicht kommen, nicht aber die derselben Gruppe.

Thermodynamik.

Die Zulässigkeit dieser Resultate kann an der Thermodynamik geprüft werden, oder richtiger, es kann untersucht werden, ob in unseren atomistischen Vorstellungen nichts steckt, was die Thermodynamik nicht zuläßt. Zu einer eigentlichen Entscheidung über die Zulässigkeit dieser Vorstellungen kann es dabei nicht kommen; hierüber hat die Erfahrung das letzte Wort zu sprechen; aber wenn wir die Thermodynamik zu Hilfe nehmen, so werden sich neue, fester begründete Kriterien für die Zulässigkeit der atomistischen Anschauungen ergeben.

Wir denken uns über der Temperatur-Druck-Ebene die Flächen des thermodynamischen Potentials[1]), ζ, eines Stoffes im stabilsten anisotropen Zustande und im isotropen Zustande konstruiert. Diese beiden Flächen schneiden sich in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf die pT-Ebene die Gleichgewichtskurve zwischen dem isotropen und dem anisotropen Zustande, die Schmelzkurve, ist.

Beide ζ-Flächen steigen mit wachsendem Druck und fallen mit wachsender Temperatur und beide ζ-Flächen sind zur pT-Ebene konkav in beiden Hauptschnitten gekrümmt, was aus der isothermen Abhängigkeit des Volumens vom Druck und der isobaren Abhängigkeit der Entropie von der Temperatur abgeleitet werden kann. Aus der Form der beiden ζ-Flächen ergibt sich, daß ihre räumliche Schnittkurve eine in sich geschlossene Kurve sein kann, oder daß, wenn die beiden ζ-Flächen nur im Gebiete positiver Drucke und positiver absoluter Temperaturen betrachtet werden sollen, sie ein Stück einer in sich geschlossenen Kurve darstellt. Fig. 1 gibt das idealisierte Zustandsdiagramm eines Stoffes auf der pT-Ebene wieder.

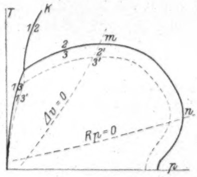


Fig. 1.

Die Kurve 1,2 ist die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, und die Kurve 1,3 ist die Dampfdruckkurve der Kristalle; beide Gleichgewichtskurven sind die Projektionen der räumlichen Schnittkurve der ζ-Flächen des Dampfes und der Flüssigkeit. In ihren Schnittpunkt, den Tripelpunkt, trifft als dritte Gleichgewichtskurve die Schmelzkurve 2,3.

Die Schmelzkurve besitzt als Stück einer in sich geschlossenen Kurve bei einer Reihe von Temperaturen je zwei Gleichgewichtsdrucke, und dementsprechend einen maximalen Schmelzpunkt *m*. Dieser Punkt liegt im Schnittpunkt der neutralen Kurve $\Delta v = 0$, für welche die Differenz der Volumina für den isotropen und den anisotropen Zustand verschwindet. Im Punkte *n* schneidet die zweite neutrale Kurve $Rp = 0$, für welche die gesamte Schmelzwärme Rp verschwindet, die Schmelzkurve. Dieser Punkt ist durch den maximalen Schmelzdruck ausgezeichnet.

Die Schmelzkurve trifft schließlich bei $T = 0$ senkrecht die Druckachse, weil nach Nernst bei $T = 0$ die Differenz der Entropien eines Körpers im isotropen und anisotropen Zustand verschwindet, also $\Delta\eta = 0$ wird. Da

1) $\zeta = E + vp - \eta T$. Das thermodynamische Potential der Masseneinheit eines Stoffes ist gleich seinem Energieinhalt plus seinem Volumen mal dem herrschenden Druck, minus seiner Entropie multipliziert mit der herrschenden absoluten Temperatur.

aber nach Clausius $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta \eta}$, und Δv bei $T = 0$ im allgemeinen einen endlichen Wert hat, so wird $\frac{dT}{dp}$ bei $T = 0$ unendlich groß.

Vergleicht man die Schmelzkurve (2,3) mit der Dampfdruckkurve (1,2), so sieht man, daß die Dampfdruckkurve nur teilweise die Zustandsfelder des Dampfes und der Flüssigkeit voneinander trennt, während die Schmelzkurve (2,3) und die Dampfdruckkurve (1,3) das Zustandsfeld des anisotropen Zustandes von dem isotropen Zustande der Flüssigkeit und des Dampfes vollständig abtrennt. Der eigentliche Grund dieses wesentlichen Unterschieds ist ein atomistischer. Im Dampf und in der Flüssigkeit ist die Anordnung der Moleküle im wesentlichen dieselbe, nämlich eine vollkommen ungeordnete. Infolgedessen werden, wenn die spezifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit gleich werden, der Dampf und die Flüssigkeit identisch. Das trifft im kritischen Punkt K ein, oberhalb dessen die Unterscheidung zwischen Dampf und Flüssigkeit ihren Sinn verliert. Dementsprechend kann man den Dampf in Flüssigkeit und umgekehrt die Flüssigkeit in Dampf verwandeln, ohne daß ein Meniskus, eine Trennungsschicht, entsteht; hierzu muß nur die Temperatur und der Druck so verändert werden, daß bei der Zustandsänderung die Dampfdruckkurve umgangen wird. Ein solches Experiment ist beim Schmelzen eines Kristalls unausführbar, da man die Schmelzkurve nicht umgehen kann; denn das Zustandsfeld des Kristalls ist ein geschlossenes. Allerdings gibt es singuläre Punkte der Schmelzkurve, bei deren Durchschreiten sich eine bestimmte Eigenschaft nicht diskontinuierlich ändert; so ändert sich im Punkte m das Volumen beim Schmelzen nicht, aber die anderen Eigenschaften werden sich in diesem Punkte beim Schmelzen diskontinuierlich ändern; auch die dem Volumen so nahe verwandten Eigenschaften der Wärmeausdehnung und der Kompressibilität. Bei gleichem spezifischen Volumen hat ein Kristall, der mit seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, eine ganz andere Molekularanordnung als seine Schmelze, und deshalb kann er auch bei gleichem Volumen mit seiner Schmelze nicht identisch werden.

Der Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven $\Delta v = 0$ und $Rp = 0$ ist dem kritischen Punkt nicht zu vergleichen, denn im kritischen Punkt verschwindet außer der Volumendifferenz und der Verdampfungswärme noch die Energiedifferenz von Dampf und Flüssigkeit. In jenem Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven verschwinden nun, wie aus der Lage der Fläche des thermodynamischen Potentials folgt, wohl die Volumendifferenz und die Schmelzwärme, die Differenz der Energien aber bleibt bestehen.

Die ζ-Fläche einer total instabilen Form 3′ liegt über der ζ-Fläche der stabilen Form; infolgedessen wird die Projektion der Schnittkurve dieser ζ-Fläche mit der Fläche des isotropen Stoffes auf die pT-Ebene von der Schmelzkurve der stabilen Form umschlossen werden. Man darf also auch sagen, daß die Schmelze mit der instabileren Form erst dann ins Gleichgewicht gelangen kann, nachdem sie in bezug auf die stabilere Form instabil geworden ist. Dieser Satz kann ganz allgemein auf die Gleichgewichte instabiler Formen mit stabilen Phasen übertragen werden[1]). Die Schmelzkurve der instabilen Form 3′ und ihre Dampfdruckkurve müssen also in das Zustandsfeld der stabileren Form 3 fallen. Zur Entscheidung der Frage, ob die Form 3′ total oder partiell instabil in bezug auf die Form 3 ist, hat man experimentell zu entscheiden, ob sich ihre beiden Schmelzkurven schneiden, oder ob die Schmelzkurve von 3′ vollständig in das Zustandsfeld der Form 3 fällt; wenn letzteres der Fall ist, so ist die Form 3′ in bezug auf die Form 3 total instabil.

Es gibt aber noch andere Kennzeichen für die totale Instabilität einer Form, die allerdings nicht mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit diese Frage zu entscheiden gestatten.

Es ist nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß sich die ζ-Isothermen zweier Formen bei wachsendem Druck schneiden werden, viel geringer, wenn die beiden ζ-Isothermen bei kleinen Drucken divergieren, als wenn sie konvergieren. Wenn also das Volumen der instabileren Form bei kleinen Drucken größer ist als das der stabilen Form, so ist es wahrscheinlich, daß die instabilere Form bei allen Drucken instabiler als die stabile bleibt, und wenn die umgekehrte Größenbeziehung der Volumina besteht, so ist es wahrscheinlich, daß beide Formen partiell stabil sind.

Ebenso ist es weniger wahrscheinlich, daß die ζ-Isobaren der beiden Formen sich bei tieferen Temperaturen schneiden werden, wenn beim Schmelzpunkt der instabileren Form die beiden ζ-Isobaren divergieren, als wenn sie konvergieren. Wenn also die Entropie der instabileren Form beim Schmelzpunkt dieser Form größer ist als die der stabileren Form,

1) Ann. d. Physik 40, 237, 1913.

oder die Schmelzwärme der instabileren Form kleiner ist als die Schmelzwärme der stabileren beim Schmelzpunkt der instabileren, so ist es wahrscheinlich, daß die instabilere Form bei allen Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes instabiler bleiben wird als die stabilere Form, und wenn für die Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht, so ist es wahrscheinlich, daß ein Stabilitätswechsel eintreten wird, daß die beiden Formen partiell stabil sind.

Es sind also die Größenbeziehungen der Volumina und der Schmelzwärmen zweier Formen verschiedener Stabilität als Kennzeichen totaler respektive partieller Stabilität zu betrachten. Wenn die instabilere Form das größere Volumen und die kleinere Schmelzwärme hat, so tritt ein Stabilitätswechsel für beide Formen wahrscheinlicherweise nicht ein, derselbe ist aber zu erwarten, wenn für die Volumina und Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht.

Diese Kennzeichen totaler Instabilität sind experimentell von F. Körber[1]) geprüft worden; es ergab sich, daß, wenn das Volumen der instabilen Form größer als das der stabilen Form ist, die Schmelzkurven der beiden Formen bis zu Drucken von 3000 kg pro Quadratzentimeter sich nicht schneiden, und daß mit wachsendem Druck die Abstände der beiden Schmelzkurven entweder in der T- oder p-Richtung oder in beiden sich vergrößern, so daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß sich die beiden Schmelzkurven überhaupt je schneiden.

Ferner ist die Zahl der Formen bei Stoffen, die sich stärker unterkühlen lassen, häufig recht erheblich. Außer der stabilen Form treten dann in der Regel noch eine oder mehrere instabile auf. Man beobachtet aber in solchen Fällen in der Regel nur eine Schmelzkurve, wenn man die Koordinaten der Schmelzkurve der stabilsten Form bei konstanter Temperatur, bei welchem Verfahren ein Teil der stabilsten Form im Versuchszylinder erhalten bleibt, bestimmt. Diese Erfahrung sowie die, daß in solchen Fällen Umwandlungskurven nicht auftreten, sprechen dafür, daß die Reihenfolge der Stabilitäten verschiedener Formen häufig erhalten bleibt, da, wenn das nicht der Fall wäre, mehrere Schmelzkurven und auch mindestens eine Umwandlungskurve gefunden werden müßten.

Streng genommen wäre die Existenz total instabiler Formen allerdings erst erwiesen, wenn man die Gleichgewichtskurven der stabileren und der instabileren Form mit anderen Phasen, welche ein Zustandsfeld, das sich nicht zu unerreichbaren Drucken erstreckt, umgrenzen, vollständig kennen würde. Wir werden späterhin noch einen solchen Fall kennen lernen.

Wenn die beiden Formen, nennen wir sie 3 und 4, partiell stabil sind, so schneiden sich ihre ζ-Flächen in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf die pT-Ebene die Gleichgewichtskurve der beiden Formen ist. Fig. 2

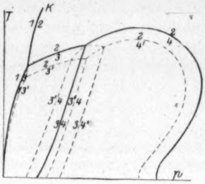


Fig. 2.

stellt für einen derartigen idealisierten Fall das Zustandsdiagramm dar. Die beiden Schmelzkurven 2,3 und 2,4 schneiden sich im Tripelpunkt, in den als dritte Gleichgewichtskurve die Umwandlungskurve 3,4 trifft. Wenn nun zur Form 3 eine total instabile Form 3' und zur Form 4 eine total instabile Form 4' gehört, so müssen ihre Schmelzkurven in den Zustandsfeldern der Formen 3 resp. 4 verlaufen, ebenso muß die Umwandlungskurve 3',4 in das Zustandsfeld von 3 und die Gleichgewichtskurve 3,4' muß in das Zustandsfeld 4 fallen. Die Gleichgewichtskurve der beiden instabilen Formen 3' und 4' muß nur zwischen die beiden Kurven 3',4 und 3,4' fallen, sie kann also auch die Kurve 3,4 schneiden. Dieser Schnittpunkt wäre aber kein Tripelpunkt, da über diesem Punkte im Raume sich nicht drei ζ-Flächen schneiden, sondern je zwei übereinanderliegende ζ-Flächen.

Die Thermodynamik läßt also die Forderung der Atomistik, daß Kristallgruppen existieren, und daß zu jeder Gruppe mehrere Formen gehören können, zu und gibt uns Regeln über die gegenseitige Lage der Gleichgewichtskurven und Kriterien bezüglich totaler Instabilität an die Hand. Um aber unsere atomistischen Folgerungen näher zu prüfen, müssen wir uns an die Erfahrung wenden.

Erfahrung.

Die Atomistik führte uns zu der Annahme, daß aus normalen Flüssigkeiten nur die Formen einer Gruppe kristallisieren können, oder daß in den Zustandsdiagrammen der Stoffe, die im flüssigen Zustande normal sind, keine

1) Ztschr. f. phys. Chem. **82**, 45, 1913.

Gleichgewichtskurven zweier Kristallarten auftreten. Diese Annahme wird nun durch die Erfahrung bestätigt. Ob eine Flüssigkeit normal oder assoziiert ist, kann an dem Wert des Eötvösschen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $= \frac{d\alpha(Mv)^{2/3}}{dT}$ und seiner Änderung mit der Temperatur erkannt werden. Wenn dieser Koeffizient größer als 2,0 ist, und er von der Temperatur unabhängig ist, so ist die Flüssigkeit normal, wenn er kleiner als 2,0 ist und mit steigender Temperatur abnimmt, so ist die Flüssigkeit assoziiert.

Stoffe	Anzahl d. Kristallgruppen	Anzahl d. instabilen Formen	$\frac{d\alpha(Mv)^{2/3}}{dT}$	$\frac{d^2\alpha(Mv)^{2/3}}{dT^2}$
1. Wasser	5	5	0,88	—
2. Essigsäure	2		0,90	—
3. Ameisensäure	1		0,90	—
4. Schwefel	2	4	1,51	
5. Phenol	2		1,80	—
6. Palmitinsäure	1		1,60	?
7. Formanilid	1	1	1,66	—
8. *p*-Toluidin	1		1,91	?
9. *Θ*-Kresol	2		1,93	?
10. Diphenylmethan	1		1,93	0
11. Laurinsäure	1		2,00	0
12. Jodtoluol	1		2,03	0
13. Anilin	1		2,05	0
14. Tetrachlorkohlenstoff	1	1?	2,10	0
15. Menthol	1	2	2,12	0
16. Monochloressigsäure	1	4	2,12	0
17. *p*-Chlortoluol	1		2,15	0
18. Thymol	1		2,15	0
19. Äthylendibromid	1		2,20	0
20. Kohlensäure	1		2,22	0
21. Nitrobenzol	1		2,23	0
22. *p*-Kresol	1		2,24	0
23. Aminocrotonsaures Äthyl	1	2	2,26	0
24. *p*-Dichlorbenzol	1		2,31	0
25. Naphtalin	1		2,29	0
26. *p*-Xylol	1		2,34	0
27. Benzol	1		2,37	0
28. Acetophenon	1		2,40	0
29. Anethol	1		2,48	0
30. Myristinsäure	1		2,53	0
31. Diphenylamin	1		2,62	0
32. Benzophenon	1	2	2,63	0
33. Bromtoluol	1		2,68	0
34. Benzylanilin	1		2,70	0
35. Veratrol	1	1	2,97	0

Aus der Tabelle ist zu ersehen: 1. daß aus normalen Flüssigkeiten, deren Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie größer als 2,0 und von der Temperatur unabhängig ist, bis 3000 kg pro 1 qcm immer nur die Formen einer Kristallgruppe kristallisieren, und 2. daß aus assoziierten Flüssigkeiten, für die der Temperaturkoeffizient kleiner als 2,0 ist, nicht immer die Formen zweier und mehrerer Kristallgruppen sich ausscheiden.

Die Erfahrung bestätigt also die Erwartungen der Atomistik. Aus Flüssigkeiten, die nur aus einer Molekülart oder fast nur aus einer Molekülart bestehen, kristallisiert immer nur eine stabile Kristallart, dagegen können aus Flüssigkeiten mit mehreren Molekülarten häufig zwei und mehr stabile Kristallarten sich bilden. Wenn das nicht immer der Fall ist, so rührt das daher, daß entweder bei kleinen Drucken die Bedingungen für die Kristallbildung der Moleküle größeren Molekularvolumens nicht erfüllt sind, oder daher, daß die experimentelle Untersuchung des Zustandsfeldes sich nur bis 3000 kg erstreckte.

Ferner ist zu ersehen, daß das Auftreten instabiler Formen an die Molekularkonstitution der Flüssigkeiten nicht gebunden ist. Dieselben bilden sich sowohl aus normalen als aus assoziierten Flüssigkeiten. Auch dieser Befund bestätigt die Erwartung der Atomistik, welche die Existenz instabiler Formen infolge von Anordnung derselben Moleküle zu verschiedenen Raumgittern voraussieht und in dieser Hinsicht einen Unterschied zwischen assoziierten und normalen Flüssigkeiten nicht konstatieren kann.

Durch diese Erfahrung ist die Lösung eines alten Problems der Molekulargewichtsbestimmung des anisotropen Zustandes angebahnt. Da normale Flüssigkeiten immer nur in den Formen einer Gruppe, deren Raumgitter mit derselben Molekülart besetzt sind, kristallisieren, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß sich bei der Kristallisation das Molekulargewicht immer ändern wird; wenn es sich bei der Kristallisation normaler Flüssigkeiten aber nicht ändert, so ist damit für diese Flüssigkeiten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß das Molekulargewicht ihrer anisotropen Moleküle mit dem der Moleküle im Dampf identisch ist. Hierauf werden wir noch von einem anderen Gesichtspunkte aus zurückzukommen haben.

Das Zustandsdiagramm des Wassers.

Unseren Anschauungen gemäß ist zu erwarten, daß das Wasser, als eine besonders abnorme Flüssigkeit mit einer Reihe von Abnormitäten seiner Volumenfläche, auch betreffs seines Polymorphismus besonderes Interesse bieten wird. Als ich vor 15 Jahren das gewöhnliche Eis bei — 30° komprimierte, so ergab sich, daß nach einer Steigerung des Druckes auf 2500 kg der Druck schnell auf 2200 sank; bei diesem Druck konnte das Volumen des Eises um fast 19 Proz. verkleinert werden, ohne daß der Druck merklich stieg; und ebenso blieb der Druck bei einer Volumen-

vergrößerung bis zu diesem Betrage unverändert. Das gewöhnliche Eis wandelt sich also in eine bedeutend dichtere Form, das Eis III, um. Während der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Eises durch Wirkung des Druckes erniedrigt wird, wird der des dichteren Eises III erhöht. Im vorigen Jahr hat Bridgman[1]) die Entdeckung publiziert, daß bei noch stärkerer Kompression des Eises III sein Volumen noch zweimal diskontinuierlich abnimmt, das eine Mal bei 3600 kg und das andere Mal bei 6000 kg. Da bei der Volumenänderung nach dem Eintritt der diskontinuierlichen Volumenänderung der Druck auch hier wieder unverändert blieb, ist danach die Existenz zweier weiterer noch dichterer Eisarten V und VI erwiesen.

Die Resultate dieser Arbeiten sind in Fig. 3, dem Zustandsdiagramm, zusammengefaßt. Die Linien geben die Gleichgewichtskurven des Wassers und seiner Eisarten miteinander an; durch sie werden die Zustandsfelder der Eisarten, die mit römischen Zahlen bezeichnet sind, getrennt.

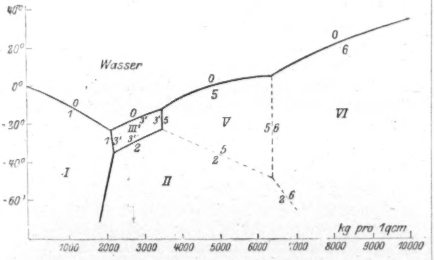


Fig. 3.

Die Schmelzkurve des Eises VI ist von Bridgman bis 20500 kg pro 1 qcm verfolgt worden; bei diesem Druck schmilzt das Eis VI bei 77°. Die Krümmung der Schmelzkurven und die Lage der Gleichgewichtskurven in den Tripelpunkten entsprechen den Forderungen der thermodynamischen Theorie. Dasselbe gilt für die Volumenänderungen beim Schmelzen und die Schmelzwärmen. Wie zu erwarten war, nehmen auf der fallenden Schmelzkurve 01 die Volumenänderungen mit steigendem Druck zu, auf den steigenden Schmelzkurven 03′, 05 und 06 aber ab, während die Schmelzwärmen sich in entgegengesetzter Weise ändern.

1) Ztschr. f. anorgan. Chem. **77**, 448, 1912.

Außer den stabilen Eisformen bilden sich aber noch instabile Formen. Wenn die Annahme, daß es Kristallgruppen gibt, zutrifft, wenn also zwischen den Gliedern einer Gruppe eine enge Verwandtschaft besteht, die sich darin äußert, daß ihre Flächen des thermodynamischen Potentials sich nicht schneiden, so wäre zu erwarten, daß, wenn eine instabile Form III′ der Gruppe III auftritt, ihre Gleichgewichtskurven mit Wasser, dem Eis I, II und V alle ziemlich parallel zu den entsprechenden bekannten Gleichgewichtskurven der stabilen Form der Gruppe III verlaufen und sämtlich in das Zustandsfeld dieser Form fallen. Diese Erwartung konnte nun durch die Erfahrung[1]) bestätigt werden und damit auch die Existenz einer total instabilen Form streng erwiesen werden. Komprimiert man das gewöhnliche Eis bei — 80° auf 2500 kg, so erhält man das Eis II. Erwärmt man ein Gemenge von Eis I

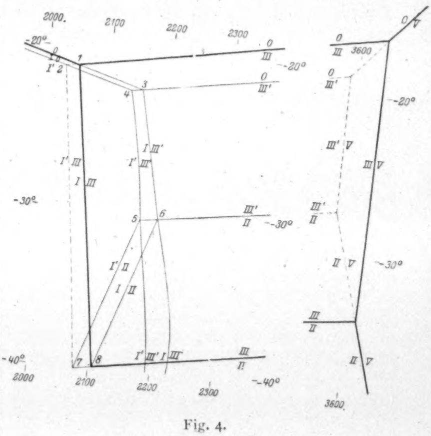


Fig. 4.

und Eis II, so ändert sich der Druck und die Temperatur auf der Linie I—II (Fig. 4); im Tripelpunkt 6 bleiben beide längere Zeit konstant, weil sich II in III′ umwandelt, und weiter ändern sich der Druck und die Temperatur auf der Linie I—III′, bis im Tripelpunkt 3 die Temperatur durch Schmelzen von I oder III′ konstant wird. Bei kleinerem Volumen schmilzt I und der Druck steigt nach dem Abschmelzen von I auf der Schmelzkurve 0III′; bei größerem Volumen schmilzt III′ und der Druck fällt auf der Schmelzkurve 0I.

Komprimiert man aber das gewöhnliche Eis

1) Ztschr. f. physik. Chem. **84**, 257, 1913.

zwischen -22^0 bis -30^0, so gelangt der Druck nicht auf die Gleichgewichtskurve I—III', sondern auf eine andere Gleichgewichtskurve I'—III'. Beide Gleichgewichtskurven sind betreffs ihrer Koordinaten, wenn auch wenig, so doch deutlich verschieden, außerdem unterscheiden sich ihre beiden Gleichgewichte durch verschiedene Geschwindigkeiten ihrer Einstellung. Hieraus ist zu schließen, daß sich aus dem Eise I bei der Kompression nicht das Eis III, sondern ein ihm nahe verwandtes Eis III' gebildet hat. Bei der Rückverwandlung von III' bildet sich nun aber nicht das Eis I, sondern eine ihm nahe verwandte Form, das Eis I', was aus später anzuführenden Tatsachen folgt.

Kühlt man Wasser, das auf 2800—3200 kg komprimiert ist, langsam ab, so tritt unter Druckabfall die Kristallisation ein. Erwärmt man das entstandene dichtere Eis, so erhält man bei verschiedenen Versuchen bei gleichem Druck und sonst gleichen Bedingungen verschiedene um $2,5^0$ differierende Schmelzpunkte. Die höheren bei verschiedenen Drucken bestimmten Schmelzpunkte ordnen sich auf der Linie oIII, die tieferen auf der Linie oIII'. Die Schmelzkurve der instabilen Form III', die Linie oIII', schneidet die beiden Gleichgewichtskurven I—III' und I'—III' in den Punkten 3 und 4. In den Punkt 3 als Tripelpunkt muß noch die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I eintreffen, was auch der Fall ist, und in den Punkt 4 muß die Schmelzkurve eines instabilen, dem gewöhnlichen Eise nahe verwandten Eises I' eintreffen. Von der Schmelzkurve dieser Eisart, die sich aus dem Wasser selten, aber regelmäßig aus dem Eise III' bei seiner Volumenvergrößerung bildet, konnte gezeigt werden, daß sie etwa $0,5^0$ unterhalb der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I verläuft. Da diese Schmelzkurve in den Punkt 4 trifft, so ist damit erwiesen, daß die Eisform I' sich bei Volumenvergrößerung des Eises III' bildet. Die Tatsache, daß der Druck bei Kompression von Eis I und darauf folgender Dilatation sich immer auf die Gleichgewichtskurve I'—III' einstellt, ist darauf zurückzuführen, daß aus III' sich immer I' bildet, wodurch III' von I' umhüllt wird; daher kann die Gegenwart von I sich nicht geltend machen.

Erzeugt man das Eis III aus Wasser und erniedrigt dann den Druck des Eises III, so steigt derselbe bei -25^0 auf 2060 bis 2040, also auf den Gleichgewichtsdruck I'—III oder I—III, zurück. Legt man durch diesen Punkt und den Punkt 2 eine Linie, so schneidet diese die Linie I'—II in Punkt 7, durch den als dritte Gleichgewichtslinie die Gleichgewichtslinie III—II gehen muß. Für die Herstellung dieses Systems ist aber ein geeigneter Weg bisher nicht aufgefunden worden. Das Diagramm entspricht betreffs der Lage der Gleichgewichtskurven stabiler und instabiler Gleichgewichte den Forderungen der Thermodynamik. Die Gleichgewichtslinie des stabilen Systems I—III liegt zwischen den Gleichgewichtslinien mit je einer instabilen Form, nämlich zwischen den Linien I'—III und I—III' und die Gleichgewichtslinie der beiden instabilen Formen I'—III' fällt ebenfalls zwischen diese beiden Linien.

Den Abschluß der Zustandsfelder der Formen III und III' zu höheren Drucken hin deutet der rechte Teil der Fig. 4 an. Wie aus der Lage der Flächen des thermodynamischen Potentials abgeleitet werden kann, sind nicht alle Schnittpunkte zweier Gleichgewichtslinien Tripelpunkte. Die in dem uns interessierenden Zustandsfelde auftretenden Tripelpunkte sind mit arabischen Ziffern numeriert.

Das Zustandsfeld der Form III' ist das erste einer instabilen Kristallart, welches vollständig umgrenzt worden ist, wodurch die totale Instabilität dieser Form erwiesen ist. Man könnte dagegen bemerken, daß die Gleichgewichtslinie III'—V nicht durch Beobachtungen festgelegt ist. Darauf wäre aber zu erwidern, daß, wenn man die Existenz der Gleichgewichtslinien I—III', o—III' und II—III', die alle festgelegt sind, und die Existenz des Eises V zugibt, die Linie III'—V existieren muß und sehr angenähert in der angedeuteten Weise verlaufen wird.

Außer der instabilen Form I' wurde in einzelnen seltenen Fällen eine noch instabilere Form I'', welche zwischen 1400 und 1100 kg um $4,2^0$ tiefer als das gewöhnliche Eis schmilzt, beobachtet, und einmal eine dritte noch instabilere Form I''', die in jenem Druckintervall bei um $5,2^0$ tieferen Temperaturen als das gewöhnliche Eis schmilzt. Alle diese Formen, von denen es vielleicht sieben gibt, gehören zu einer Gruppe; sie schmelzen alle unter Volumenverkleinerung und ihre Schmelzkurven verlaufen der des Eises I fast parallel. Dasselbe wird auch für ihre Gleichgewichtskurven mit den Eisarten II und III gelten. Diese werden den Gleichgewichtskurven I—II und I—III ziemlich parallel verlaufen.

Es scheint auch eine Eisart, die stabiler als das gewöhnliche Eis ist, und deren Schmelzpunkte zwischen 1000 und 2000 kg die des gewöhnlichen Eises um 1^0 übertreffen, zu existieren.

Es ist also erwiesen worden, daß außer den sechs stabilen Eisarten in der Gruppe des

Eises I noch vier, vielleicht auch 7 Formen, existieren, und daß zur Gruppe des Eises III 2 Formen gehören. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden auch zu den übrigen vier Gruppen noch instabile Formen gehören, welche die weitere Forschung feststellen wird. Jedenfalls hat sich der Begriff der Kristallgruppe recht nützlich erwiesen.

Die Volumenfläche des Wassers und die stabilen Eisformen.

Wir haben gesehen, daß die Erfahrung dafür spricht, daß kristallbildend sich nur Molekülarten betätigen, welche in der Flüssigkeit schon vorhanden sind. Da sich die Molekülarten assoziierter Flüssigkeiten betreffs ihrer Molekularvolumina und ihres Entropieinhaltes unterscheiden, so müssen sich bei Änderung des Druckes und der Temperatur die Konzentrationen dieser Molekülarten ändern und nach thermodynamischen Formeln könnten diese Änderungen berechnet werden. Diese Änderungen der Konzentrationen müssen aber auch Wirkungen auf die Volumenflächen der Flüssigkeiten bedingen, aus denen man auf das Abspielen eines Molekülumsatzes in der Flüssigkeit schließen könnte. Die Art der Abnormität auf der Volumenfläche und ihre Temperaturverschiebung bei Änderung des Druckes geben Hinweise auf die Beziehungen der Volumina und der Entropien der an der Reaktion beteiligten Molekülarten.

Vergleicht man diese Beziehungen mit den Beziehungen der Volumina und Entropien der Kristallarten, die sich aus der assoziierten Flüssigkeit bilden, so wird man die Molekülarten der Flüssigkeit mit denen der Kristallarten identifizieren können, also gewissermaßen eine Zählung der Molekülarten in der Flüssigkeit vornehmen und die gezählten Molekülarten mit denen der Kristallarten vergleichen können.

Bridgman hat die Volumenfläche des Wassers bis 13000 kg von den Schmelzkurven an bis 80° bestimmt. Auf derselben finden sich im Vergleich zu den Volumenflächen normaler Flüssigkeiten eine Reihe von Abnormitäten. Die Druck-Temperaturlinien, auf denen sie am stärksten auftreten, sind in Fig. 5 durch Linien, die mit arabischen Ziffern bezeichnet sind, gekennzeichnet.

Auf den Linien 1, 2, 3 und 4 nimmt mit steigendem Druck die Kompressibilität des Wassers schneller ab als bei kleineren und höheren Drucken. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß auf diesen Linien bei isothermer Drucksteigerung die Umwandlung einer Molekülart größeren Volumens in eine kleineren Volumens besonders merklich ist.

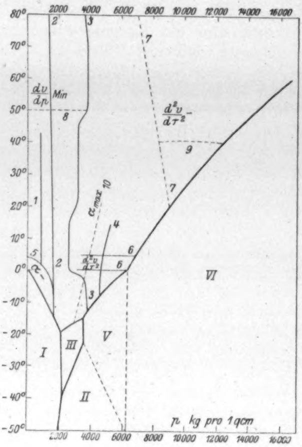


Fig. 5.

Da außerdem jede dieser Linien bei fast demselben Druck verläuft, so wird die Entropieänderung bei der betreffenden Reaktion sehr klein sein.

Die größte Volumenänderung bei allen Umwandlungen der stabilen Eisarten kommt der Umwandlung von Eis I in Eis II zu. Der größten Volumenänderung wird wahrscheinlich die Abnormität kleinsten Druckes, die der Linie 1 entsprechen. Auf der Linie 2 wird dann der Rest der Molekülart I im Wasser in die Molekülart III übergehen. Hierauf ist das Wasser arm an der Molekülart I und reich an III und II, infolgedessen kann bei Drucken etwas über denen der Linie 2 die Kristallbildung durch die Moleküle III erfolgen, was in der Tat eintritt. Könnte man die Kristallisation der Moleküle III verhindern, so würden die Moleküle II kristallisieren.

Auf der Linie 3 wird bei tieferen Temperaturen die Umwandlung der Moleküle II in V und bei höheren die der Moleküle III in V merklich, auf der Linie 4 die von V in VI. Nur in einem kleinen Druckintervall ist also das Wasser relativ reich an den Molekülen V, neben denen es II, III und VI enthält. Die Folge hiervon wird die sein, daß die Ausscheidung der Moleküle V aus Wasser bei ihrer Kristallbildung sehr behindert ist, was auch die Erfahrung bestätigt. Nach Überschreitung der Linie 4 wird das Wasser reich an der Molekülart VI, die sich dann kristallbildend betätigt.

An der schnelleren Abnahme der Kompres-

sibilität des Wassers bei wachsendem Druck erkennt man also die Konzentrationszunahme der Molekülart kleineren Volumens. Die Volumina der betreffenden Molekülarten folgen sich in der Reihenfolge der Volumina der Eisarten. Da die Linien 1, 2, 3 und 4 bei fast demselben Druck verlaufen, so sind die Entropiedifferenzen der betreffenden Molekülarten gering, und dasselbe hat die Erfahrung für die Entropiedifferenzen der betreffenden Eisarten ergeben. Außerdem ist aus der Lage der Linien 1, 2, 3 und 4 zu den verschiedenen Schmelzkurven zu schließen, daß nach Verarmung des Wassers an einer Molekülart eine neue Molekülart aus dem Wasser kristallisiert.

Für die Wärmeausdehnung des Wassers bei konstantem Druck sind auf den Linien 5, 6 und 7 Abnormitäten zu verzeichnen. Beim Überschreiten der Linie 5 nach höheren Temperaturen hin wechselt die Wärmeausdehnung ihr Vorzeichen; beim Überschreiten der Linien 6 und 7 in derselben Richtung zeigt sich eine Verkleinerung der Wärmeausdehnung. Abnormitäten dieser Art weisen auf Reaktionen, bei denen bei steigender Temperatur aus einer Molekülart größeren Volumens sich eine Molekülart kleineren Volumens bildet, wobei die Entropie der Molekülart kleineren Volumens größer ist als die der Molekülart größeren Volumens.

Diese Kombination der Eigenschaften findet sich bei den Molekülarten I, II, III, V und VI nicht. Daher muß man sich zur Annahme einer weiteren Molekülart VII entschließen und dieser das kleinste Volumen, kleiner als das von VI, und den größten Entropiewert, der die anderen einander fast gleichen, übertrifft, zuschreiben. Erst, wenn über 100° die anderen Molekülarten fast verschwunden sind, könnte das Wasser eine normale Flüssigkeit werden und bei höheren Drucken würde dann die Molekülart VII kristallisieren, die Volumenfläche normal werden und die Schmelzkurve ihr Maximum überschreiten.

Die Abnormitäten der Linien 8, 9 und 10 haben für uns nur wenig Bedeutung, da sie mit einzelnen Reaktionen nicht in Beziehung zu bringen sind. Das Minimum der Kompressibilität kommt dadurch zustande, daß bei tieferen Temperaturen die Kompressibilität wegen Bildung von Molekülen kleineren Volumens aus solchen größeren Volumens vergrößert wird. Mit wachsender Temperatur schwinden die Moleküle größeren Volumens und die normale Zunahme der Temperatur tritt zutage.

Das Maximum der Wärmeausdehnung auf der Linie 10 kommt dadurch zustande, daß durch die Reaktion der Linien 5 und 6 die Wärmeausdehnung zu beiden Seiten der Linie 10 herabgedrückt, in der Nähe der Linie 10 aber durch Bildung der Moleküle III aus II vergrößert ist.

Man darf wohl erwarten, daß das Studium der Volumenflächen den Polymorphismus mit der Molekularzusammensetzung der Flüssigkeiten, wie hier, so überhaupt in den engsten Zusammenhang bringen wird, wodurch unser Ausgangspunkt, daß an der Bildung von Kristallen nur Molekülarten, die schon in den Flüssigkeiten vorhanden sind, teilnehmen, befestigt würde.

Molekulargewichtsbestimmung.

Von P. Walden[1]) ist eine empirische Regel gefunden worden, auf die sich eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Kristallen gründen läßt, wenn man eine im folgenden zu formulierende Bedingung berücksichtigt.

Dieser Regel nach ist die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen, $\frac{r_p \cdot M}{T_s}$, für normale Flüssigkeiten im Mittel gleich 13,5 cal.. r_p bezeichnet die Schmelzwärme pro 1 g in cal., M das Molekulargewicht und T_s die absolute Temperatur des Schmelzpunktes. Wegen der Verschiedenheit der Arbeit gegen die inneren Kräfte beim Schmelzen und wegen der Verschiedenheit der Energieänderung im Molekül und bei der Molekularanordnung nach verschiedenen Raumgittern ändert sich die molekulare Entropieänderung nicht unerheblich, schätzungsweise zwischen 11—16 cal. Wenn beim Schmelzen eine Dissoziation unter Wärmebindung eintritt, so wird die normale Entropieänderung beim Schmelzen um den Betrag der Entropieänderung bei der Dissoziationsänderung, also um $\frac{\Delta\alpha \cdot w}{T_s}$, wo $\Delta\alpha$ die Änderung des Dissoziationsgrades und w die Dissoziationswärme pro 1 g/Mol. bedeuten, vergrößert; wenn umgekehrt eine Polymerisation beim Schmelzen unter Wärmeentwicklung stattfindet, so würde die molekulare Entropieänderung um den Wert $\frac{\Delta\alpha \cdot w}{T_s}$ verkleinert werden. Für die Entropieänderung beim Schmelzen hat man also die allgemeine Gleichung:

$$\frac{r_p \cdot M}{T_s} \pm \frac{\Delta\alpha \cdot w}{T_s} = 11 \text{ bis } 16 \text{ cal.}$$

Man sieht also, daß ohne Kenntnis der Änderung des Dissoziationsgrades $\Delta\alpha$ beim

1) Zeitschrift für Elektrochemie **14**, 713, 1908.

Schmelzen und der Dissoziations- bzw. Polymerisationswärme w eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausgeführt werden kann. Wenn aber die Änderung der molekularen Entropie bei der Dissoziation bzw. der Polymerisation oder Isomerisation im Vergleich zur molekularen Entropieänderung beim Schmelzen verschwindet, indem entweder $\Delta\alpha$ bei normalen Flüssigkeiten oder w bei assoziierten Null wird, dann kann die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden. Das Molekulargewicht M der Moleküle im Kristall würde sich dann aus der Entropieänderung beim Schmelzen pro 1 g angenähert zu

$$M = \frac{13,5\, T_s}{r_p}$$

ergeben.

Bei den Eisarten ist, wie wir gesehen haben, diese Bedingung erfüllt und daher ist hier die Berechnung des Molekulargewichts ihrer Moleküle zulässig.

Für die Zustandspunkte, in denen je zwei Eisarten mit Wasser in Gleichgewicht sind, enthält die folgende Tabelle die Schmelzwärmen r_p, die absoluten Schmelztemperaturen T_s und die Änderungen der Entropie pro 1 g, $\frac{r_p}{T_s}$. Dividiert man diese Werte in 13,5, so erhält man die in der Tabelle verzeichneten Molekulargewichte der Moleküle in den verschiedenen Eisarten. Für das Eis II, welches mit Wasser nicht ins Gleichgewicht kommt, ist die Schmelzwärme geschätzt:

T_s	Eisart	r_p	$\frac{r_p}{T_s}$	M
251°	I	56,1	0,224	60
	III′	50,9	0,203	67
256°	III′	61,4	0,240	56
	V	62,3	0,243	56
273,2°	V	70,1	0,256	53
	VI	70,3	0,257	53
238°	II	59	0,25	54

Der Formel $(H_2O)_3$ würde das Molekulargewicht 54 und der Formel $(H_2O)_4$ würde das Molekulargewicht 72 entsprechen. Man ersieht, daß die Molekulargewichte für die Eisart III′ sich aus den Bestimmungen der Schmelzwärme bei 251° und 256° ziemlich verschieden ergeben, während diese Werte für das Eis V aus den Schmelzwärmen bei 256° und 273° voneinander wenig verschieden werden. Für das stabilere Eis III würde man etwas kleinere Molekulargewichte, die vielleicht auch untereinander besser übereinstimmen würden, finden. Sieht man von den etwas zu großen Molekulargewichtswerten des Eises III′ ab, so ergibt sich, daß das Molekulargewicht der Eisarten I, II, V und VI dasselbe ist und der Formel $(H_2O)_3$ entspricht.

Der Unterschied der Eisarten beruht also nicht auf Polymerie, sondern auf Isomerie.

Zusammenfassend darf man sagen, daß ein Hauptziel der Lehre des festen Zustandes, das der Ergründung des molekularen Aufbaues heteromorpher Formen, fast erreicht ist.

Der Polymorphismus hat zwei Wurzeln, die Verschiedenheit der die heteromorphen Kristalle aufbauenden Moleküle und die Verschiedenheit der Raumgitter, in die sich gleiche und verschiedene Moleküle ordnen. Dementsprechend sind die heteromorphen Formen in Gruppen zu ordnen. Zu einer Gruppe gehören die Kristallarten, welche aus derselben Molekülart aber in verschiedenen Raumgittern aufgebaut sind; diese Formen sind einander näher verwandt als die Formen verschiedener Gruppen.

Von den amorphen, glasigen Körpern konnte schon vor längerer Zeit[1]) gezeigt werden, daß sie als stark unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen sind. Bisher sind die Körper in diesem Zustande immer als instabile Phasen aufgetreten. Stabil könnten dieselben nur dann werden, wenn eine früher[2]) gekennzeichnete thermodynamische Bedingung erfüllt ist.

Aus den thermodynamischen Eigenschaften: dem Volumen, der Schmelzwärme, der Kompressibilität und der Wärmeausdehnung ergeben sich Kennzeichen für die Zugehörigkeit heteromorpher Formen zu einer Gruppe, welche durch die Lage der Gleichgewichtskurven der betreffenden Formen mit anderen Phasen bestätigt werden. Die Zustandsfelder der Kristallarten einer Gruppe fallen aufeinander in der Weise, daß das Zustandsfeld der instabileren Form vollständig in das der stabileren fällt, deren Zustandsfeld das der instabileren allseitig überragt (Eis I′ und Eis III′). Der Grund hierfür ist der, daß sich die Flächen des thermodynamischen Potentials der Formen einer Gruppe untereinander nicht schneiden, was seinerseits wieder auf eine nähere Verwandtschaft der Zustandsgleichungen der Formen einer Gruppe zurückzuführen ist.

Zur Molekulargewichtsbestimmung der heteromorphen Formen kann der Satz von der konstanten molekularen Entropieänderung beim Schmelzen herangezogen werden, wenn die Änderungen der molekularen Konzentration beim Schmelzen mit Entropieänderungen verknüpft sind, die im Vergleich zur Entropieänderung beim Schmelzen verschwinden.

1) Zschr. f. phys. Chem. **28**. 17, 1899.
2) Ann. d. Phys. **36**, 1040, 1911.

Für die Eisarten I, II, III, V und VI ergibt sich, daß ihre Moleküle einander nicht polymer, sondern isomer sind.

Bei normalen Flüssigkeiten ändert sich das Molekulargewicht beim Schmelzen in der Regel nicht. Dementsprechend kristallisieren solche Flüssigkeiten in den Formen ein und derselben Gruppe. Der Grundvorgang bei der Kristallisation besteht in einer Energieabgabe von seiten des isotropen Moleküls, wodurch das isotrope Molekül anisotrop wird und dadurch befähigt ist, sich in ein seiner Anisotropie entsprechendes Raumgitter zu ordnen. Durch diesen Vorgang wird ein Teil der Eigenschaften des anisotropen Körpers vektoriell, es entsteht ein Kristall, dessen Zustandsfeld ein begrenztes ist.

Diskussion.

Haber: Darf ich mir die Frage erlauben, wie es mit den metallischen Stoffen steht? Da ist, glaube ich, der Quotient aus der molekularen Schmelzwärme durch die absolute Schmelztemperatur nicht 13,5, sondern im allgemeinen sehr viel kleiner.

Vortragender: Die Metalle habe ich nicht mehr streifen können. Ja, bei den Metallen ist der Quotient sehr bedeutend kleiner. Man kann das so deuten, daß bei den Metallen die Moleküle oder Atome vielleicht schon in den Schmelzen und im Gaszustande anisotrop sind.

Wigand: Sind die Molekulargewichtsformeln auf den flüssigen Schwefel anwendbar? Es ist wohl das wegen des relativ großen Betrages von w nicht möglich.

Vortragender: Wenn die Wärme w gegenüber r zu vernachlässigen ist, dann kann man es.

Lehmann: Der Herr Vortragende hat gesagt, die Moleküle in der Schmelze und im festen Zustand seien dadurch verschieden, daß sie in der Schmelze isotrop sind, im festen Zustand anisotrop. Das war wohl nur eine kurze Ausdrucksweise. Im allgemeinen kann man das nicht sagen. Auch bei Flüssigkeiten gibt es anisotrope Moleküle. Manche isotrope Flüssigkeiten werden, wenn man sie in ein elektrisches oder magnetisches Feld bringt, anisotrop. Noch schwieriger liegt der Fall bei den flüssigen Kristallen, da haben wir anisotrope oder halbisotrope Schmelzen, die erstarren, und man kann deren Zustand nur durch Anisotropie der Moleküle hervorgebracht denken. Die Existenz einer Polymorphie bei kristallinischen Flüssigkeiten (z. B. bei Cholesterylcaprinat) beweist sogar, daß bei demselben Stoff dreierlei Schmelzen und Flüssigkeitsmoleküle mit verschiedener Anisotropie vorkommen können. Der Herr Vortragende hat also wohl bloß an gewöhnliche Flüssigkeiten gedacht. Es gibt ferner isotrope Schmelzen, aus welchen dimorphe Modifikationen gleichzeitig auskristallisieren, was nach meiner Ansicht voraussetzt, daß diese (wenn auch in sehr geringer Menge) darin gelöst sind. In solchen Schmelzen müssen also mindestens zwei Arten anisotroper Moleküle vorhanden sein.

Vortragender: Ich habe diese Zwangszustände ausgeschlossen.

Lehmann: Bei flüssigen Kristallen sind keine Zwangszustände vorhanden.

Vortragender: Über flüssige Kristalle wollen wir lieber nicht sprechen.

Haber: Meines Wissens ist für eine Erklärung der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten die Vorstellung schwer zu entbehren, daß die Flüssigkeitsmoleküle bereits ohne angelegtes Feld anisotrop sind (vgl. Leiser, Elektrische Doppelbrechung, Abhandlung der Bunsengesellschaft).

Vortragender: Die Fähigkeit anisotrop zu werden, steckt wohl in jedem Molekül, und wenn man äußere Kräfte anlegt, kann es anisotrop werden.

Richard Zsigmondy (Göttingen), Über Gelstrukturen. (Mit Tafel L u. LI.)

Unter Gel[1]) im weitesten Sinne des Wortes kann man u. a. verstehen:

Gallerten und ihre Trockenrückstände.

Typische Gallerten entstehen a) durch Erkalten vieler Kolloidlösungen, z. B. von Leim-, Stärke-, Seifenlösungen; b) durch irreversible Zustandsänderungen (Koagulation) von Solen, z. B. kolloider Kieselsäure, beim Eintrocknen oder unter dem Einflusse von Reagentien.

Gallertähnliche Gebilde können auch entstehen durch chemische Reaktionen zwischen konzentrierten Salzlösungen, wobei unlösliche Körper gebildet werden.

Die typischen Gallerten unterscheiden sich von tropfbaren Flüssigkeiten durch ausgesprochene Elastizität und Formbeständigkeit; hierin stimmen sie überein mit starren, elastischen Körpern, wie Stahl, Glas, Elfenbein. Von ihnen unterscheiden sie sich aber durch viel geringere Festigkeit und weitere Elastizitätsgrenzen. Sie lassen in der Regel, ohne zu zerreißen, eine größere vorübergehende Deformation zu als die genannten starren Körper und erinnern hierin an den Kautschuk. Die elastischen Eigenschaften sind es gleichfalls, durch welche sich

1) Der Begriff Gel ist nicht ganz feststehend: Lottermoser bezeichnet z. B. wasserlösliche Trockenrückstände von Hydrosolen als feste Sole und nicht als Gele.

Gallerten von anderen Systemen hoher Viskosität, wie pechartigen, breiartigen und plastischen Massen unterscheiden.

Bei echten Gallerten findet man alle möglichen Übergänge zwischen typisch festen Körpern und typisch tropfbaren Flüssigkeiten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie aus mindestens 2 Bestandteilen, einem festen und einem flüssigen, zusammengesetzt sind. Je geringer der Gehalt an festem Kolloid, um so mehr hat die Gallerte die Eigenschaften einer Flüssigkeit; je konzentrierter die Gallerte, um so mehr treten die Eigenschaften eines starren Körpers hervor. — Auch Übergänge zu plastischen Massen sind bekannt.

Ein charakteristisches Merkmal echter Gallerten besteht ferner darin, daß ein relativ geringer Gehalt an fester Substanz ausreicht, um Formbeständigkeit und Elastizität herbeizuführen. (Bei Gelatine oder Kieselsäure 1 bis 2 %).

Aus verdünnten Gallerten lassen sich reichliche Mengen Wasser abpressen, das nur sehr wenig festen Kolloids enthält.

Theorien der Gelstrukturen sind z. T. schon aufgestellt worden, bevor man Mittel hatte, sie experimentell zu prüfen. Die wichtigsten Theorien der Gallertstrukturen können auf 2 Grundvorstellungen zurückgeführt werden:

1. Die Gallertelemente sind sehr kleine, im Mikroskop nicht mehr sichtbare Kriställchen oder kristallartige Gebilde. (Frankenheim, Nägeli u. a.) Ihren Zusammenhalt erhalten diese Teilchen durch Anziehungskräfte zwischen den Gallertelementen, die in nassem Zustande durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind; die kolloide Auflösung erfolgt durch Zerfall in diese Elemente. (Mizellartheorie Nägelis.)

2. Die Gallerten bestehen, wenigstens im Moment ihrer Entstehung, aus 2 Flüssigkeiten, einer wäßrigen, dünnflüssigen und einer zähen, ölartigen, die ursprünglich in der Kolloidlösung gemischt sind, bei der Gallertbildung aber sich voneinander trennen und infolge der Oberflächenspannung allerlei Formen annehmen können, vorzugsweise aber Schaum- oder Wabenstrukturen (Quincke, Bütschli, Hardy, Wo. Ostwald u. a.).

Beide voneinander anscheinend grundverschiedene Vorstellungen sind zunächst geeignet, die wichtigsten Eigenschaften der Gallerten, ihre Formbeständigkeit und Elastizität zu erklären: die Mizellartheorie unter der Annahme, daß die Teilchen infolge der Anziehungskräfte ihre freie Beweglichkeit gegeneinander teilweise eingebüßt haben und nur mehr Verschiebungen innerhalb der Elastizitätsgrenzen gestatten, die Wabentheorie auf Grund der Erfahrungstatsache, daß selbst gaserfüllte Schäume eine gewisse Formbeständigkeit und Elastizität besitzen.

Die von anderen Forschern aufgestellten Theorien lassen sich auf die erwähnten beiden Grundvorstellungen zurückführen.

Zugunsten der Annahme, daß die Gallerten, wenigstens im Moment ihrer Entstehung, aus 2 Flüssigkeiten bestehen (als Grundlage der Wabentheorie), sind zahlreiche Gründe ins Feld geführt worden. Vor allem, daß man aus verdünnten Gallerten einen Teil des Wassers abpressen kann, und daß der Rückstand sich noch ähnlich wie eine „zähe Flüssigkeit" verhält. Quincke betont insbesondere den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Strukturen zahlreicher Systeme, u. a. der Gallerten; Bütschli und Hardy schließen aus mikroskopischen Beobachtungen, daß die beiden Phasen, wenigstens im Moment der Entstehung der Gallerten, flüssig seien.

Für die Mizellartheorie sprach in den Augen ihrer Gegner zunächst nichts, denn man konnte die Mizellen weder sehen, noch sonst direkt nachweisen. „Der Schwerpunkt dieser Theorie ist" — wie Bütschli[1]) sich ausdrückt — „daß sie das aufgenommene Wasser gewissermaßen molekular zwischen die Moleküle oder Molekülgruppen, die sog. Mizellen, einlagert, und daher die ganze Frage in das molekular-hypothetische Gebiet hinüberführt".

Es darf aber nicht vergessen werden, daß Nägeli auf Grund seiner Mizellartheorie eine Reihe von Erscheinungen in einfachster Weise erklärt hat.

So die Doppelbrechung von pflanzlichen und tierischen Fasern, die Quellung fester Kolloide in Wasser, die kolloide Auflösung, die Formbeständigkeit und Elastizität der Gallerten; das Gelatinieren verdünnter Gelatinelösungen unter der Annahme, daß die Mizellen sich kettenartig aneinanderreihen und ein Gerüst von Balken mit weiten Maschen bilden, zwischen denen die Hauptmenge des Wassers nur lose gehalten wird, eine Vorstellung, die die leichte Abpreßbarkeit von Wasser aus diesen Gebilden viel besser erklärt als die Wabentheorie.

Auf gleichen Grundlagen konnte H. Ambronn die Doppelbrechung von gedehnter Gelatine und anderen Gallerten erklären; ebenso den Pleochroismus gefärbter Fasern und manches andere.

Wie man sieht, stehen sich hier zweierlei Betrachtungsweisen gegenüber:

die eine, welche die Eigenschaften der Gallerten aus Gesetzmäßigkeiten, die an makro-

1) O. Bütschli, Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten. Heidelberg 1900, S. 305.

skopischen Gebilden — den Schäumen — erkannt wurden, zu erklären versucht;

die andere, der molekulartheoretischen Betrachtungsweise analoge, die die Eigenschaften gröberer Gebilde aus denjenigen der zunächst hypothetischen, strukturellen Elemente und ihren Beziehungen zueinander ableitet.

Und geradeso wie manche Forscher die Molekulartheorie bekämpften, ehe ein einwandfreier Beweis für die Existenz der Moleküle erbracht wurde, konnten die Gegner der Mizellartheorie mit Recht auf den hypothetischen Charakter der Grundannahmen jener Theorie verweisen.

Die ganze Angelegenheit ist auf Grund der modernen Entwickelung der Kolloidchemie und Ultramikroskopie in ein neues Stadium getreten; der Nachweis von Ultramikronen in Kolloidlösungen, die Möglichkeit, ihre Größe zu ermitteln und bis ins amikroskopische Gebiet hinein zu verfolgen, hat die Zweifel an der realen Existenz der von Nägeli supponierten ultramikroskopischen Teilchen wohl endgültig beseitigt.

Für das Problem der Entstehung von Gallerten tritt nunmehr die Frage in den Vordergrund: Welches ist das Schicksal der Ultramikronen bei der Gallertbildung? Auf diese Frage werden wir zum Schluß ganz kurz zurückkommen.

Neben dem direkten Nachweis der von Nägeli vorausgesagten Submikronen[1]) in vielen Kolloidlösungen hat die Ultramikroskopie noch einen Einblick in Gallertstrukturen gegeben, die bisher der Beobachtung unzugänglich waren.

Es zeigte sich, daß auf diesem Gebiet eine größere Mannigfaltigkeit existiert, als man vorher angenommen hatte.

Wir wollen zunächst die mikroskopischen, dann die ultramikroskopischen Strukturen in Betracht ziehen. — Bütschli ist bei seinen mikroskopischen Untersuchungen mit größter Gründlichkeit vorgegangen; er studierte zunächst an Ölschäumen die Bedingungen, unter denen die Öltröpfchen sichtbar werden, und ging allmählich zu feineren Zerteilungen über. Dichte Emulsionen von Öltröpfchen in Gelatine ordnen sich zu wabenähnlichen Schaumgebilden an, die der mikroskopischen Untersuchung gut zugänglich sind. Bei wenig tiefer Einstellung erscheint das optisch dünnere Medium (Gelatinegerüst) weiß auf dunklem Grunde (Tafel L, Fig. 1a), bei hoher dunkel auf hellem Grunde (Tafel L, Fig. 1b). Bei zu hoher Einstellung entstehen Zerstreuungskreise, die sich schneiden (falsche Netzbilder), bei eben richtiger Einstellung werden die Öltröpfchen unsichtbar. — Bei Gallertstrukturen zieht Bütschli die tiefe Einstellung der hohen vor.

1) Ihr kristalliner Charakter ist nur in einzelnen Fällen nachgewiesen worden.

Es zeigte sich, daß wäßrige Gallerten von Gelatine, Gummi, Dextrin usw. im Mikroskop keine sichtbaren Strukturen zeigen; zu ihrer Sichtbarmachung zieht Bütschli in solchen Fällen verschiedene Mittel heran. So wird Gelatinegallerte mit Alkohol oder Chromsäurelösung gehärtet, wobei sie sich trübt und der mikroskopischen Untersuchung zugänglich wird.

Der Annahme Bütschlis, daß dabei die primären Strukturen unverändert bleiben, hat schon Wolfgang Pauli ernste Bedenken entgegengehalten, die in der ultramikroskopischen Untersuchung der unveränderten Gallerten eine weitere Stütze erhielten.

Bütschli findet neben „globulitischen" und Netzstrukturen, die zuweilen auftreten, fast überall Wabenstrukturen und sieht in seinen Befunden eine Bestätigung der Annahme, daß die Gallertbildung auf Entmischung zweier Flüssigkeiten beruhe.[1])

In Fig. 2, Tafel L ist eine deutliche Wabenstruktur abgebildet[2]), aus welcher Bütschli den mittleren Durchmesser der Waben zu 0,7 bis 0,8 μ, die Dicke der Wabenwand zu ca. $^1/_5$ des Wabendurchmessers bestimmt.

W. Bachmann[3]) hat bei Wiederholung der Bütschlischen Versuche ähnliche mikroskopische Strukturen beobachtet wie Bütschli selbst. Vergl. Fig. 3 und 4, Tafel L.

Sehr deutliche Tröpfchenbildung hat Hardy[4]) beim Erstarren ternärer Systeme gefunden. Läßt man ein Gemisch von Wasser, Alkohol und wenig Gelatine erkalten, so bilden sich mikroskopische Tröpfchen aus, die um so größer werden, je langsamer die Abkühlung geleitet wird. Die Tröpfchen erstarren allmählich und hängen sich aneinander, so daß man schließlich lose Gallerten erhält.

Aus konzentrierteren ternären Gelatinelösungen bilden sich gleichfalls Tröpfchen aus, die aber gelatinearm sind und nicht erstarren, während die gelatinereichere erstarrende Phase sie umschließt. Man kann Tröpfchen bis zu 10 μ Durchmesser erhalten.

Wie Bachmann[5]) gezeigt hat, entspricht dieser Vorgang nicht dem Erstarren rein wäßriger Gelatinelösungen, der nur im Ultramikro-

1) Auch gegen die Deutung der mikroskopischen Bilder können Einwände geltend gemacht werden, auf die ich aber hier nicht eingehen will.

2) Aus Bütschlis Atlas zu Untersuchungen über Strukturen 1898 entnommen.

3) W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 125, 1911. In Bütschlis Atlas sind viele ganz ähnliche Bilder zu finden.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 327, 1900.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 125—172, 1911.

skop beobachtet werden kann, und bei dem unvergleichlich feinere Diskontinuitäten ausgebildet werden als die von Hardy beobachteten mikroskopischen. Schon äußerlich unterscheidet sich die lose Alkoholgallerte von einer gleich konzentrierten, wäßrigen durch milchige Trübung und geringere Festigkeit.

Besonders wertvoll erscheint die Möglichkeit, den Erstarrungsvorgang wäßriger Gelatinelösungen ultramikroskopisch verfolgen zu können. Läßt man eine $^1/_2$proz. oder 1 proz. Gelatinelösung erkalten, so kann man bei geeigneter Temperatur das Auftreten unzähliger Ultramikronen beobachten, durch deren Heranwachsen resp. Aneinanderlagern allmählich Flocken gebildet werden, die aus mikroskopischen und submikroskopischen Teilchen bestehen. Diese Teilchen sind zunächst nicht in Ruhe, sondern in oszillatorischer Bewegung, die allerdings nicht so lebhaft ist wie im Hydrosol. Eine derartige Flocke mit bewegten Teilchen gewährt einen höchst interessanten Anblick. Allmählich hört die Bewegung auf und die Flocke verfestigt sich.

Fig. 5, Tafel L zeigt das ultramikroskopische Bild einer einprozentigen Gelatinegallerte, an der man deutlich erkennen kann, daß sie aus zusammenhängenden Flocken besteht, die wassererfüllte Hohlräume — die dunklen Stellen des Photogramms — einschließen.

Die hellen Partien sind Gelatineteilchen, die selbst, wie die Entstehungsgeschichte lehrt, aus kleineren Submikronen und Amikronen zusammengesetzt sind. Die ausgesprochen „körnige“ Struktur läßt sich besonders gut an den Randpartien der Flocken erkennen und an Stellen, an denen die Ultramikronen weniger dicht gelagert sind. — Je konzentrierter die Gelatine, um so dichter die Lagerung der Teilchen, um so weniger Hohlräume treten auf, um so schwieriger die Differenzierung, so daß man bei zehnprozentigen Gallerten Gebilde vor sich hat, die selbst im Ultramikroskop homogen erscheinen.

Ihre (äußerst feine) Heterogenität ergibt sich aber aus der linearen Polarisation des Faraday-Tyndallschen Lichtkegels und aus der Möglichkeit, große Wassermengen von der Gelatine durch Absaugen zu entfernen.

Ähnliche ultramikroskopische Bilder wie bei Gelatine erhält man auch bei Untersuchung von Stärke-, Kieselsäure- und von alkoholischen Natriumpalmitatgallerten.

Gänzlich abweichend davon sind aber die Strukturen von wäßrigen Seifengallerten. Sie haben meist ausgesprochen kristallinischen Charakter und bestehen aus einem Fadengewirre, dessen Entstehung deutlich verfolgt werden kann (Fig. 6a und b und 7a und b[1])) oder aus Kristallnadeln in radialer Anordnung (Fig. 8a und 8b); mannigfache andere kristalline Bildungen sind von Bachmann[2]) beobachtet worden.

Auch die von Fr. Flade[3]) beschriebenen Gallerten aus malonsaurem Barium bestehen aus mikroskopischen, resp. submikroskopischen verfilzten Nadeln.

Wieder anderen Charakter besitzen die Gallerten, die man erhält durch Vermischen hochkonzentrierter Salzlösungen, welche unter Bildung eines schwerlöslichen Reaktionsprodukts (z. B. Bariumsulfat) aufeinander reagieren, und die von P. P. v. Weimarn[4]) näher studiert worden sind.

Es bilden sich Zellen aus Niederschlagsmembranen aus, die zunächst undiffenzierbar, nach längerer oder kürzerer Frist zu Partikelchen zerfallen, deren kristallinische Natur er nachweisen konnte. Derartige Gallerten, die man vielleicht zweckmäßig Niederschlagsgallerten nennen könnte, unterscheiden sich übrigens von gewöhnlichen Gallerten auch dadurch, daß sie statt wäßriger Flüssigkeit konzentrierte Salzlösungen enthalten.

Demonstration der Lichtbilder.

Die angeführten Tatsachen beweisen, welch große Mannigfaltigkeit auf diesem Gebiete anzutreffen ist.

Bei Seifen- und Bariummalonatstrukturen beruht die Gallertbildung zweifellos auf einem Kristallisationsvorgang; ein solcher liegt nach v. Weimarn auch der Bildung von Niederschlagsgallerten zugrunde; verallgemeinernd nimmt der genannte Autor das gleiche für sämtliche anderen Gallerten an.

Hardys Beobachtungen beweisen unzweideutig, daß der eigentlichen Gallertbildung zuweilen auch ein Entmischungsvorgang unter Bildung zweier Flüssigkeiten vorangeht.

Es ist dabei zu beachten, daß es sich in diesem Falle um Entmischung ternärer Flüssigkeiten handelt, daß die eine der zunächst entstehenden Flüssigkeiten nachträglich erstarrt, und daß mit dieser Erstarrung erst die Gallertbildung vollendet ist. Die Erstarrung geht einher mit der Ausbildung einer neuen, äußerst feinen Heterogenität, die der Mikroskopie nicht mehr zugänglich ist.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie die Entstehungsbedingungen der Gele mikroskopische

1) Die Fig. 6—8 befinden sich auf Tafel LI.
2) Zsigmondy und Bachmann, Koll.-Zeitschr. **10**, 145—157, 1912.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 173, 1913.
4) Kolloid-Zeitschr. **2**, **3** usw.

Strukturen herbeiführen können, die keineswegs als die letzten, wesentlichen der Gallerten anzusehen sind.

Häufig genug werden wabenähnliche Strukturen auch hervorgerufen durch dynamische Vorgänge an der Oberfläche, und Verfasser hatte öfter Gelegenheit, solche sogar makroskopischen „Waben" zu beobachten, z. B. an ölhaltigen Kollodiummembranen, bei welchen die Waben leicht mit der Lupe zu beobachten waren. Derartige, durch sekundäre Vorgänge herbeigeführte gröbere Heterogenitäten haben natürlich nichts mit dem wesentlichen Bau der Gallerten zu tun.

Wieviel feiner die wesentlichen Diskontinuitäten vieler typischer Hydrogallerten, wie die der Kieselsäure oder Gelatine sind, lehren die ultramikroskopischen Beobachtungen, bei welchen Tröpfchenbildung nicht zu beobachten ist und ferner in überzeugender Weise die nähere Untersuchung des trocknen Kieselsäuregels, dessen wesentliche Diskontinuitäten weit unter der Grenze des mit dem Mikroskop oder Ultramikroskop zu beobachtenden liegen.

Läßt man die gallertige Kieselsäure über Schwefelsäure vollkommen eintrocknen, so hinterbleibt ein klarer, durchsichtiger, fast wasserfreier Körper, der von winzigen, untereinander zusammenhängenden Poren von solcher Feinheit durchsetzt ist, daß die optische Homogenität des Gels durch die vorhandenen Diskontinuitäten nicht gestört wird, obgleich das Volum der Hohlräume 30—60% des Gesamtvolums ausmacht.

Wir haben hier ein wunderbares Gebilde von ganz merkwürdigen Eigenschaften vor uns, das schon seit langem die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat, und das auch in der Natur vorkommt, im Mineralreich als Hydrophan, im Pflanzenreich als Tabaschir.

Es läßt sich mit einem porösen Tonscherben vergleichen und würde wie dieser undurchsichtig sein, wenn nicht seine Heterogenitäten klein wären gegen die Wellenlänge des Lichts. Wie der Tonscherben saugt es in trocknem Zustande allerlei Flüssigkeiten auf, seine Hohlräume vollkommen damit füllend, und man kann unter der Lupe verfolgen, wie die eindringenden Flüssigkeiten die Luft im Innern auf ein kleines Volumen zusammendrängen, bis schließlich das Gel explosionsartig zerbirst, oder die komprimierte Luft durch feine Risse entweicht. Wasser, organische Lösungsmittel, kristalloide Lösungen, selbst Öle dringen mit Leichtigkeit in das Innere der porösen Kieselsäure; gegen kolloide Lösungen verhält es sich aber wie ein Ultrafilter, nur die intermizellare Flüssigkeit wird aufgenommen, nicht dagegen die disperse Phase, die nicht einmal die äußerste Oberflächenschicht zu durchsetzen vermag.

Aus der Kapillaritätslehre ist nun bekannt, daß kleine Flüssigkeitströpfchen einen höheren Dampfdruck besitzen als größere, und daß umgekehrt der Dampfdruck der Flüssigkeiten in sehr kleinen Kapillaren kleiner sein muß als der über ebenem Flüssigkeitsspiegel.

Isolierte Kapillaren von solcher Feinheit, daß die Dampfdruckerniedrigung in ihnen merklich wird, lassen sich wohl kaum realisieren. Es war aber zu erwarten, daß die Dampfspannung der im Gel der Kieselsäure enthaltenen Flüssigkeiten merklich geringer sei als die normale. Und in der Tat hat sich diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Bezüglich des Wassers war die erwähnte Tatsache aus Versuchen von van Bemmelen schon lange bekannt.

Die folgende Textfigur 1 gibt schematisch die Wässerungs- und Entwässerungskurve des trocknen Gels der Kieselsäure wieder.

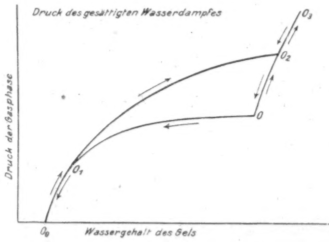


Fig. 1.

Die Kurve kann nur in der Richtung der Pfeile durchlaufen werden.

Eine vollständige Erklärung dieser Isotherme auf Grund der Kapillaritätslehre habe ich bereits 1911 in der Zeitschrift für anorganische Chemie gegeben.[1]) Indem ich auf diese ausführliche Abhandlung verweise, kann ich mich hier darauf beschränken, anzudeuten, daß nach der erwähnten Theorie der Wasserverlust längs der Kurve O_3, O auf Spannungszustände, welche infolge der Ausbildung von konkaven Menisken in den Hohlräumen der äußeren Geloberfläche eintreten müssen (Kompression des Gelgerüsts, Dilatation des Wassers), zurückzuführen ist; der Kurventeil O, O_1 auf Entleerung der Hohlräume und der reversible Kurventeil O_1, O_0 auf adsorbiertes Wasser.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **71**, 356, 1911; ferner: Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

Die Hysteresis im Kurventeil O, O_1, O_2, O kann in einfacher Weise daraus erklärt werden, daß bei der Wiederwässerung die Kapillaren nicht vollständig benetzt sind; den dabei notwendig auftretenden größeren Krümmungsradien entsprechen höhere Dampfdrucke, so daß die Füllung der Hohlräume bei höherem Dampfdruck erfolgen muß als die Entleerung.

Besonders charakteristisch ist der Kurventeil O, O_1, der nur bei der Entwässerung des Gels durchlaufen wird, und bei dem in einem kleinen Druckintervall sehr viel Wasser entweicht. Das vorher klare Gel trübt sich in diesem Gebiet, wird kreideweiß und klärt sich nachträglich wieder.

Solange die Porosität des Gels nicht näher berücksichtigt wurde, war die Annahme zulässig, daß es sich hier um Zersetzung eines Hydrats der Kieselsäure handle, und in der Tat ließen sich eine Anzahl Erscheinungen mit dieser Annahme vereinbaren. (Andere Tatsachen sprachen gegen dieselbe.)

Sie ist nicht mehr haltbar, seitdem wir wissen, daß die Hohlräume im Gel der Kieselsäure nicht nur durch Wasser, sondern auch durch alle möglichen Flüssigkeiten erfüllt werden können, daß die Flüssigkeiten geradeso wie Wasser unter vermindertem Dampfdruck abgegeben werden[1]) und daß die maximale Flüssigkeitsaufnahme ausschließlich durch das Volum der Hohlräume im Gel bestimmt wird, nicht aber nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt.[2])

Besonders wertvoll erscheint hier eine sehr sorgfältig ausgeführte Untersuchung des Herrn John S. Anderson[3]), der auf meine Veranlassung die Isothermen für Entleerung und Wiederfüllung der Hohlräume eines bestimmten Kieselsäuregels mit Wasser, Alkohol und Benzol festgestellt hat. Es zeigt sich, daß die Kurven für Alkohol und Benzol der Entwässerungsisotherme ganz analog sind, und daß insbesondere die Hysteresiserscheinungen im Kurventeil $O, O_1 . O_2 . O$ ebenso ausgeprägt sind wie bei Wasser (Fig. 2). Die Kurven haben eine etwas andere Form als bei van Bemmelen, was auf die Bereitungsart unseres Gels zurückzuführen ist.

Dem Umschlagspunkt O van Bemmelens entspricht der Teil stärkster Krümmung der Entwässerungskurve. Bei weiterer Verflüchtigung der Flüssigkeit tritt in allen Fällen Trübung auf, geradeso wie bei van Bemmelen. In

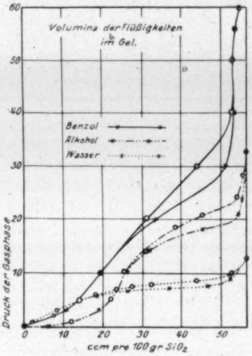


Fig. 2.

diesem Gebiete (O, O_1) erfolgt die Entleerung der Hohlräume; bei van Bemmelens Isotherme ist dieser Teil der Kurve in der Regel annähernd horizontal, was auf große Gleichförmigkeit der Hohlräume schließen läßt, bei Andersons Isothermen ist er gegen die Abszissenachse geneigt; die Hohlräume werden also nicht bei konstantem, sondern bei allmählich abnehmendem Dampfdruck entleert, woraus man schließen kann, daß die Kapillaren ungleiche Größe besitzen und zunächst die größeren, dann die kleineren entleert werden.

Mit Hilfe einer von der Kapillaritätstheorie gegebenen Formel vermag man aus der Dampfdruckerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in zylindrischen Kapillaren erfährt, den Kapillarradius zu berechnen.[1])

Unter der Voraussetzung, daß die Kapillaritätsgesetze hier noch Gültigkeit haben, kann man diese Formel in erster Annäherung auf das Gel der Kieselsäure anwenden. Herr Anderson hat die Rechnung für die Umschlagspunkte (die Punkte stärkster Krümmung der Entleerungskurven) durchgeführt und findet den Radius r der Kapillaren aus allen drei Kurven in unerwartet guter Übereinstimmung zu annähernd 2,6 $\mu\mu$ mit kleinen Abweichungen in der ersten Dezimale.

Die Einzelwerte von r sind folgende:

---

1) Zsigmondy, Bachmann und Stevenson, Zeitschrift f. anorg. Chem. **75**, 189—197, 1912.

2) Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **79**, 206 und 207, 1912.

3) Inaugural-Diss., Göttingen; noch nicht gedruckt.

1) $$r = 2T \frac{s_0}{\sigma} \frac{1}{p_0 \ln p_0/p},$$
worin σ die Dichte der Flüssigkeit,
s_0 die Dampfdichte an der ebenen Oberfläche,
p_0 den Dampfdruck an der ebenen Oberfläche,
p den Dampfdruck an der Oberfläche des Meniskus,
T die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,
r den Halbmesser der Kapillaren bedeuten.

für Wasser 2,60 $\mu\mu$
„ Alkohol 2,54 „
„ Benzol 2,79 „

Daraus würde sich der Durchmesser der größten Hohlräume, die zunächst entleert werden, zu annähernd 5,2 $\mu\mu$ ergeben.

Die Resultate Andersons dürften im Verein mit den vorher erwähnten Tatsachen wohl als sicherer Beweis dafür angesehen werden, daß der Bau des Gels der Kieselsäure ein amikroskopisch feiner ist und daß die Dampfdruckerniedrigung der vom Gel aufgenommenen Flüssigkeiten im Umschlagsgebiet weder auf Löslichkeit der Flüssigkeiten in der Gelsubstanz, noch auf Hydratbildung zurückzuführen ist, sondern auf die Tensionserniedrigung, welche Flüssigkeiten in engen Hohlräumen infolge der Ausbildung konkaver Menisken erleiden.

Zu den drei tensionserniedrigenden Faktoren: chemische Bindung, Lösung in nichtflüchtigen Substanzen und Adsorption tritt also noch ein vierter: die kapillare Dampfdruckerniedrigung; sie muß in allen Fällen berücksichtigt werden, wo äußerst feinporige Gebilde mit Sicherheit nachgewiesen sind, wie bei vielen anorganischen Hydrogelen.

Aber nicht alle Gallerten haben die Eigenschaft, poröse Trockenrückstände zu hinterlassen: die wäßrige Gelatinegallerte z. B. verschließt ihre Poren vollständig beim Eintrocknen, und auf sie kann die hier besprochene Betrachtungsweise nicht angewendet werden. Um Aufschluß über die der Ultramikroskopie nicht mehr zugänglichen Diskontinuitäten derartiger Gebilde zu erhalten, wird man nach neuen Methoden suchen müssen.

Wir wollen zum Schluß einige Worte der Gelbildung widmen. Es wurde ausgeführt, daß vielfach die Gallertbildung zweifellos auf einen Kristallisationsprozeß zurückzuführen ist, z. B. bei der Erstarrung von Seifenlösungen, Bariummalonatgallerten, Niederschlagsgallerten u. a. wahrscheinlich auch bei vielen Farbstoffen, Benzopurpurin, Kongorot usw., bei denen man annehmen muß, daß ein Teil der gelösten Substanz in Form von Molekülen und Ionen vorhanden ist.

In manchen anderen Fällen kann die Gallertbildung gleichfalls durch einen Kristallisationsprozeß eingeleitet werden, der zur Ausbildung submikroskopischer und amikroskopischer Kriställchen führt, deren Aggregate dann als amorph erscheinende Anhäufungen, Niederschlagsmembranen usw. sichtbar werden.

Es ist aber durchaus nicht bewiesen, daß der Gallertbildung immer ein Kristallisationsvorgang zugrunde liegt. Bei Hardys verdünnteren ternären Gemischen z. B. ist der primäre Vorgang eine Tröpfchenbildung, die nach Nägelis Hypothese einfach erklärt werden kann durch die Annahme eines schwarmartigen Zusammentritts der Ultramikronen als ersten Stadiums des Kondensationsprozesses. Diese Ultramikronen behalten noch ihre freie Beweglichkeit gegeneinander, ziehen sich aber an, daher Tröpfchenbildung.

Die zweite Phase des Prozesses würde nach Nägeli als Zusammenlagerung der Mizellen zu Mizellenverbänden innerhalb der Tröpfchen anzusehen sein; die Mizellen (Ultramikronen) haben dann ihre freie Beweglichkeit gegeneinander eingebüßt.

Vielfach bewahren ferner die Ultramikronen trotz mehrfacher Zustandsänderungen, denen sie unterworfen sind, durchaus ihre Individualität. Auch in solchen Fällen kann die Gelbildung nicht auf Kristallisation zurückzuführen sein, weil die Teilchen bei einer solchen ja ihre Individualität einbüßen würden. Beispiele dieser Art lassen sich vielfach anführen, so geschütztes kolloides Gold und andere Metallkolloide, deren Teilchen nach erfolgter Gallertbildung und nachträglicher Auflösung der Gallerte zu einem Hydrosol ultramikroskopisch nachgewiesen werden können. Dann die mannigfaltigen kolloiden Zinnsäuren, deren Verschiedenheit nach W. Mecklenburg auf unterschiedliche Größe ihrer Primärteilchen zurückzuführen ist.

In allen derartigen Fällen wird man die Gelbildung nicht auf Kristallisationsvorgänge, sondern auf Zusammentritt von Ultramikronen zurückführen oder, um im Bilde Nägelis zu bleiben, auf Zusammentritt von Mizellen zu Mizellenverbänden, die ihrerseits wieder in typischen Gallerten Waben, netzartige Gerüstwerke u. dgl. bilden können, oder den Raum in amikroskopischer Feinheit erfüllen.

Diese Vorstellung steht auch in vorzüglicher Übereinstimmung mit der außerordentlichen Feinheit der räumlichen Diskontinuitäten vieler Gele, kann zur Erklärung zahlreicher anderer Eigenschaften herangezogen werden und bietet eine gute Grundlage für eine rationelle Theorie der Peptisation und Koagulation.

Erläuterung der Photogramme. Tafel L und LI.

Nr. 1 (Fig. 1a—b). Schaumemulsion von Gelatine und Olivenöl; in dünner Schicht auf den Objektträger gestrichen. Ohne Deckglas. Das Olivenöl bildet den Inhalt der Waben, die Gelatine die Wabenwände. Beide Photogramme zeigen dieselbe Stelle des Präparats. Obj. 4, Proj. Ok. 2, Vergr. 270.

Kurz nach Anfertigung des Präparats, daher das Gelatinegerüst der ölerfüllten Schaum-

waben schwächer brechend als der Ölinhalt. Blende ziemlich geöffnet und wenig herabgeschraubt:

a) bei wenig tiefer Einstellung, daher das schwächer brechende Gelatinegerüst hell, der Wabeninhalt dagegen dunkel;

b) bei gerade hoher Einstellung, das Gelatinegerüst daher dunkel, der Inhalt hell. (Bütschli.)

Nr. 2. Gelatinegallerte auf Deckglas erstarrt, in dreiprozentiger Chromsäure geronnen, hierauf in Kanadabalsam übergeführt, wobei in der Gelatine nach einiger Zeit stellenweise Gaserfüllung der Wabenräume eingetreten ist. Die Photographie zeigt eine Stelle, wo eine gaserfüllte Partie (obere Hälfte) an eine nicht gaserfüllte angrenzt. Einstellung 1. Tiefe. Obj. 2, Ok. 18. Vergr. 3150. (Bütschli.)[1])

Nr. 3. Gelatinegallerte (15prozentig) in absolutem Alkohol geronnen. Einstellung mittelhoch, in Luft, daher die stärker brechende Gelatine hell, die lufterfüllten Partien dunkel. Apochr. 3 mm, Komp. Ok. 8, Vergr. 440. (Bachmann.)

Nr, 4. Gelatinegallerte (15prozentig) in absolutem Alkohol geronnen. Einstellung wie vorher mittelhoch. In Luft. Homog. Immers. 1,8 mm, N. A. 1,30 (R. W.), Komp. Ok. 18 (Z.), Vergr. 1500. (Bachmann.)

Nr. 5. Einprozentige Gelatinegallerte nach dem Erstarren in der Quarzkammer des Kardioid-U. (nach Siedentopf). Apochr. 3 mm, Komp. Ok. 18, Vergr. 2000. Unvorbehandelt! (Bachmann.)

Nr. 6a. 20prozentige Natrium-Oleatgallerte, schnelle Erstarrung bei Eisschranktemperatur (4—5°). Bildung zahlreicher Fäden (kein eigentliches Gewirr); rechts unten im Bilde und links oben Bündel feinster „verfilzter" Fäden. Apochr. 3 mm, Okular 1, Vergr. 140fach. Kardioidkondensor nach Siedentopf. (Bachmann.)

b. Dieselbe, langsamer erstarrt (bei etwa 10°), dicke, weniger verfilzte Fäden. Apochr. 3 mm, Okular 1, Vergr. 140. Kardioidkondensor.

Nr. 7a. 10prozentige Natrium-Oleatgallerte, Fadenwerk durch partielles Wegschmelzen (bezw. Auflösen) der feineren Fäden gelichtet. Apochr. 3, Ok. 1, 140fache Vergr. Siedentopfs Kardioidkondensor.

1) Aus diesem Photogramm bestimmte Bütschli u. a. die Größenverhältnisse der Waben. Das Präparat war nach seinen Angaben (Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898, S. 154) aus mindestens 10prozentiger Gelatine gewonnen. Der mittlere Wabendurchmesser (die Wände eingerechnet) wurde von ihm zu 0,8 μ in der gaserfüllten Partie, zu 0,7 μ in der nicht gaserfüllten anstoßenden Partie bestimmt. Die Dicke der Wände ließ sich nach ihm auf $^1/_5$ des Wabendurchmessers schätzen, betrug demnach ca. 0,15 μ.

b. 5prozentige Natrium-Stearatgallerte; Geflecht feinerer und gröberer „Adern". Apochr. 3, Ok. 1, 140fache Vergr. Kardioidkondensor.

Nr. 8a. 5prozentige Natrium-Palmitatgallerte; „dritte" feste Phase; Kristallnadeln in radialer Strahlung. Obj. 6a (Leitz), Ok. 3, Vergr. 200fach. Konzentrischer Kondensor nach Jentzsch.

b. Dieselbe nach wiederholter Schmelzung und Erstarrung. Optik und Vergrößerung dieselben wie vorher.

Aus der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen für Physik, Mathematik und Astronomie:

A. Korn, Zur Frage der internationalen Vereinheitlichung wichtiger Begriffe und Bezeichnungen in der Potentialtheorie und Elastizitätstheorie[1]).

Die Vereinheitlichungsbestrebungen in den verschiedenen Wissenschaften stoßen auf ganz besondere Schwierigkeiten, wenn es sich um die Anbahnung von Vereinbarungen zwischen Ländern mit verschiedenen Sprachen handelt. So dringend auch die Notwendigkeit einheitlicher Begriffsbestimmungen erkannt ist, so ist doch trotz der Veranstaltung so vieler internationaler Kongresse und Bildung internationaler Kommissionen bisher eigentlich nur in solchen Gebieten ein gewisser Erfolg erzielt worden, in denen größere finanzielle Interessen mit derartigen Vereinbarungen Hand in Hand gingen. So sind vor allem für die Technik außerordentlich bedeutsame internationale Vereinbarungen über die Einheiten meßbarer Größen, im besonderen im Gebiete der Elektrotechnik, getroffen worden, und die Tätigkeit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (I.E.C.) kann in vieler Beziehung als für die Tätigkeit ähnlicher Kommissionen vorbildlich bezeichnet werden. Wenn sich nun aber auch schon in solchen Gebieten manchmal sehr schwer zu überbrückende Gegensätze herausstellen, so ist es nicht zu verwundern, daß es mit der Vereinheitlichung mehr abstrakter Begriffe noch wesentlich langsamer vorwärts geht. Je allgemeiner und umfassender solche Bestrebungen gedacht werden, in je mehr Spezialgebiete die zu vereinheitlichenden Begriffe eingreifen, um so leichter kann durch Beschlüsse zufälliger Majoritäten Schaden angerichtet werden; es erscheint daher zweckmäßiger, wenn zunächst wichtige Spezialgebiete die Vereinheitlichungstätigkeit in sich durchführen, und wenn die Grenzregulierung zwischen den verschiedenen Spezialgebieten durch wechsel-

1) Der Vortragende hatte zugunsten der Diskussion zum Einsteinschen Vortrage auf die Abhaltung seines Vortrages verzichtet.

seitige Kompromisse der Spezialgebiete zustande gebracht wird; diejenigen, welche die Vereinheitlichungstätigkeit in den engeren Gebieten organisieren, werden naturgemäß von vornherein die Möglichkeit der Grenzregulierungen im Auge zu behalten haben. Es können hierbei Vereinheitlichungsbestrebungen innerhalb desselben Landes mit internationalen Vereinheitlichungsbestrebungen parallel laufen; bei den letzteren werden die Einheiten kleiner zu wählen sein, als bei den ersteren, und man gelangt so zu den folgenden drei Methoden:

1. Internationale Vereinheitlichung in engeren Spezialgebieten,
2. Vereinheitlichung innerhalb der Länder mit gleicher Sprache in weniger engen Spezialgebieten,
3. Vermittlungstätigkeit zwischen den verschiedenen Spezialgebieten und den Ländern mit verschiedenen Sprachen, zugleich Vermittlungstätigkeit zwischen den Bestrebungen unter 1 und 2.

Der Umfang der Spezialgebiete unter 1 und 2 wird im wesentlichen danach zu bemessen sein, daß die Organisatoren für die einzelnen Gebiete diese noch gehörig übersehen können. Hier bleibt natürlich aus objektiven und subjektiven Gründen ein gewisser Spielraum. Abgesehen von der Tätigkeit der I.E.C. und der internationalen Konferenz für Gewichte und Maße haben am erfolgreichsten die nationalen Organisationen gearbeitet, welche zunächst innerhalb einer Sprachgrenze Ordnung zu schaffen suchten; ich weise hier vor allem auf die Tätigkeit des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (A.E.F.) in den deutschsprechenden Ländern hin, der unter der umsichtigen und tatkräftigen Leitung Herrn Streckers bereits Ausgezeichnetes geleistet hat. In England ist — ausgehend von der englischen Physikalischen Gesellschaft — eine ähnliche nationale Organisation eingeleitet worden. Es zeigt sich jedoch schon z. B. bei dem Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen, welcher ein recht großes Gebiet der Mathematik, Physik, Elektrotechnik und selbst der Chemie umfassen soll, daß es schwierig ist, solche umfassenden Einheitsbestrebungen sogleich international zu erweitern, und man wird hier erst die Entwicklung der einzelnen nationalen Bestrebungen abwarten müssen, bevor man bei solch allgemeinen Gebieten an die Grenzregulierung für die verschiedenen Nationen gehen kann. Dieselbe kann aber wirksam vorbereitet werden, wenn durch Bestrebungen, wie ich sie unter 1 charakterisiert habe, wichtige Vereinheitlichungen in engeren Spezialgebieten schon jetzt international angebahnt werden, und solchen Bestrebungen soll das in diesem Jahre ins Leben getretene Komitee zur internationalen Festsetzung einheitlicher Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen in der Potentialtheorie und Elastizitätstheorie dienen. Wir haben im besondern in den mathematischen Grundlagen der Potentialtheorie ein zu einer gewissen Reife gediehenes Gebiet, in welchem eigentlich keine tiefergehenden Meinungsverschiedenheiten herrschen und die Vereinbarungen sich im wesentlichen darauf zu beziehen haben, daß mehr Einheitlichkeit in der Bezeichnung der wichtigsten Begriffe und in den Formelausdrücken erzielt wird. Andererseits geht die Potentialtheorie in so grundlegender Weise in mehrere Wissensgebiete ein, die sonst voneinander getrennt behandelt werden, daß der durch die Vereinbarungen zu erzielende Nutzen ganz besonders klar erkannt werden kann.

Wir wollen uns denn auch mehr auf die mathematischen Grundlagen, wenigstens zunächst, beschränken und bezüglich der Anwendungen in der Astronomie, Physik und Elektrotechnik nur auf die allerwichtigsten Grundbegriffe und Bezeichnungen eingehen. In der Tat ist ja gleich der zuerst in Betracht zu ziehende Potentialbegriff selbst ein rein mathematischer, wir können ihn, wenn wir wollen, als einen rein analytischen Begriff, selbst ohne jede geometrische Beimischung, auslegen; aber gerade die Rücksicht auf die Anwendungen des Potentialbegriffes in der Astronomie, der Physik und Elektrotechnik bedingt die geometrische Einführung des Potentialbegriffs in der Form:

$$\sum_j \frac{c_j}{r_j},$$

wo die r_j die Entfernungen eines im Raume variablen Punktes (x, y, z) von n im Raume fest gegebenen Punkten (ξ_j, η_j, ζ_j) und die c_j gegebene Zahlen vorstellen. Man sollte meinen, eine solche geometrische Einführung des Potentialbegriffs könne gerade mit Rücksicht auf seine verschiedenen Anwendungen als so einfach angesehen werden, daß hier ohne weiteres eine einheitliche Definition erzielt werden kann; aber die Bezeichnungsverschiedenheiten treten sofort auf, wenn man die exakte Definition des Potentials durch den oben genannten Ausdruck geben will; versuchen wir eine solche Definition:

Wir verstehen unter dem Potential der den Punkten (ξ_j, η_j, ζ_j) zugeteilten Quantitäten c_j in einem variablen Punkte (x, y, z) des Raumes den Ausdruck:

$$\sum_j \frac{c_j}{r_j}. \tag{1}$$

Es tritt sogleich der Wunsch auf, z. B. den Zahlen c_j gewisse Namen zu geben; der Astronom wird mit Rücksicht auf die Verwendung für das Newtonsche Gesetz sogleich die Zahlen c_j mit Massen m_j proportional setzen, und es wird nun bald das Potential durch einen der vier Ausdrücke

$$\sum_j \frac{m_j}{r_j}, \quad -\sum_j \frac{m_j}{r_j}, \quad f\sum_j \frac{m_j}{r_j}, \quad -f\sum_j \frac{m_j}{r_j} \tag{2}$$

eingeführt, wo f die Gravitationskonstante vorstellt. Der Elektriker, im besonderen der Elektrotechniker, ersetzt mit Rücksicht auf die Verwendung für das Coulombsche Gesetz die Zahlen c_j durch elektrische Massen e_j und führt das Potential durch den Ausdruck

$$\sum_j \frac{e_j}{r_j}$$

ein. Man wird in diesen verschiedenartigen Definitionen vielleicht nur sehr äußerliche Unterschiede finden, und doch haben diese geringen, äußerlichen Unterschiede schon recht häufig zu sehr unangenehmen Vorzeichenfehlern geführt und vor allem eine unermeßliche Zeitvergeudung zur Folge gehabt; es ist dringend zu wünschen, daß das Potential zunächst rein mathematisch, z. B. in der Form (1), eingeführt werde, und daß dann einer der vier Ausdrücke (2), darüber wird man sich zu verständigen haben, etwa als das Newtonsche Potential, der Ausdruck (3) als das elektrostatische Potential definiert wird, und daß die Beiwörter nur in solchen Fällen fortgelassen werden, in denen eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Wir werden uns auch darüber zu entscheiden haben, ob es zweckmäßig ist, den Begriff des Potentials als den Begriff einer Arbeit zu definieren, wie es in der Physik oft üblich ist. Betrachten wir in bezug hierauf einmal den in der Elektrotechnik üblichen Begriff der Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten A und B, wie er z. B. durch den Entwurf des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen zum Ausdruck gebracht wird. Man setzt in dem in Frage stehenden Entwurfe die Potentialdifferenz in zwei Punkten A und B als die Arbeit fest, welche aufgewandt werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von B nach A zu schaffen, unter der Voraussetzung, daß diese Arbeit von dem Wege unabhängig ist, auf welchem man die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von B nach A bringt. Um das Potential in einem Punkte A selbst zu erhalten, verlegt der Entwurf den Punkt B in die Erde, welcher das Potential Null zuerteilt wird; andere, frühere Definitionen verlegen den Punkt B ins Unendliche, so daß also unter dem Potential in einem Punkte A die Arbeit verstanden wird, welche notwendig ist, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge aus dem Unendlichen an den Punkt A zu bringen, wenn die Arbeit von dem Wege unabhängig ist, auf welchem die Einheit der positiven Elektrizitätsmenge aus dem Unendlichen an die Stelle A gelangt. Es mag ohne weiteres zugegeben werden, daß eine solche Definition für die Begriffe „elektrische Spannung zwischen zwei Punkten A und B", „elektrische Spannung eines Punktes A gegen Erde oder gegen die unendliche Ferne" für den Elektriker sehr zweckmäßig ist, ohne Rücksicht darauf, ob die Arbeit vom Wege abhängig ist oder nicht, es würde sich aber vielleicht empfehlen, das Wort „Potential" für den Spezialfall, daß die Arbeit vom Wege unabhängig ist, nicht allgemein ohne weiteren Zusatz zu gebrauchen; in den Fällen der Elektrostatik würde sich ja der so eingeführte Potentialbegriff mit dem Begriffe des elektrostatischen Potentials decken, er würde aber den Wünschen der Mathematiker und Astronomen nicht gerecht werden, im Falle elektrodynamischer Vorgänge bedarf weiterhin eine solche Definition des Potentialbegriffs durch eine so komplizierte Kräftefunktion schon aus dem Grunde einer näheren Erläuterung, weil zu dem richtigen Verständnis der Definition unbedingt die schwierige Diskussion gehört, in welchen Fällen ist die betreffende Arbeit vom Wege unabhängig? Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch ganz allgemein bemerken, daß die in der Mechanik so übliche Ausdrucksweise: Eine Kraft (X, Y, Z) besitzt ein Potential, wenn

$$\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} = 0, \ldots$$

so wohl begründet diese Ausdrucksweise historisch ist, zweckmäßiger durch die Ausdrucksweise ersetzt wird: Die Kräfte besitzen eine Kräftefunktion, oder, wenn man den Ausdruck „Potential" durchaus hineinbringen will: Die Kräfte besitzen ein „Kräftepotential", wie man in der Theorie der Flüssigkeiten sagt, die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w haben eine Geschwindigkeitsfunktion oder ein Geschwindigkeitspotential, wenn

$$\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \ldots$$

So wird es sich denn auch in der Elektrizitätslehre empfehlen, wenn man für den in der Elektrotechnik üblichen Begriff der Potentialdifferenz keine wesentliche Änderung der Be-

zeichnung eintreten lassen will, den Begriff des Potentials, wie es z. B. der Entwurf des A.E.F. definiert, als „elektrisches" Potential zu bezeichnen, das in den Fällen der Elektrostatik in das elektrostatische Potential übergeht. Nur in Fällen, in denen keinerlei Verwechslung möglich ist, möge das Beiwort „elektrisch" fortgelassen werden.

Wir sehen so, in welcher Weise vorzugehen sein dürfte: Als Potential kurzweg möge man nur den mathematischen Ausdruck

$$\sum_j \frac{c_j}{r}$$

bezeichnen, und für die verschiedenen Spezialgebiete, die bereits den einfachen Ausdruck für sich reklamieren, wird man Beiwörter einführen müssen, man wird von dem Potential kurzweg z. B.

das Newtonsche Potential,
das elektrostatische Potential,
das elektrische Potential,
das Geschwindigkeitspotential,
das Kräftepotential usw.

unterscheiden müssen, und nur in solchen Fällen, in denen eine Verwechslung ausgeschlossen ist, sollten die Beiwörter ausgelassen werden. Ähnliches gilt für die Begriffe „magnetisches Potential", „Vektorpotential" u. a. m., auf die wir hier nicht alle einzeln eingehen können, und die ohne Schwierigkeit alle in einwandfreier Weise definiert werden können; ich brauche auch hier auf die Begriffe des logarithmischen oder zweidimensionalen Potentials und der mehr als dreidimensionalen Potentiale nicht besonders einzugehen, weil ja die betreffenden Definitionen ebenfalls keine besonderen Schwierigkeiten machen, wir wollen nur festhalten, daß es zweckmäßig wäre, wenn der Ausdruck „Potential" kurzweg für das dreidimensionale Potential

$$\sum_j \frac{c_j}{r_j}$$

reserviert bliebe; hinzuzufügen wäre nur noch, daß wir, je nachdem die Quantitäten c_j diskreten Punkten zugehören oder bei unendlich wachsendem j Kurven-, Flächen-, Raumbelegungen bilden, von Punkt-, Kurven-, Raumpotentialen sprechen, und auch in allen den hier in Betracht kommenden Bezeichnungen, sowie mit Bezug auf den Begriff des Potentials einer Doppelbelegung einer Fläche werden sich unschwer einheitliche Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen erzielen lassen.

Etwas schwieriger wird sich schon die Vereinheitlichung des Begriffs der „Potentialfunktion" gestalten. Früher wurde der Begriff der Potentialfunktion bald mit dem Begriff der „Kräftefunktion" im allgemeinen, bald mit dem Potentialbegriff (1) identifiziert, indem eben das Potential als Funktion des variablen Punktes (x, y, z) aufgefaßt wird; dann wurde wieder die Eigenschaft des Potentials (1), in allen von den Punkten (ξ_j, η_j, ζ_j) getrennten Raumgebieten der Laplaceschen Differentialgleichung oder Potentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0$$

zu genügen, als wesentliches Kennzeichen der Potentialfunktion herausgegriffen, und man sagte von einer Funktion $\varphi(x, y, z)$ eines Raumgebietes, sie sei eine Potentialfunktion des betreffenden Raumgebietes, wenn sie in derselben der Potentialgleichung genügt und gewisse Stetigkeitseigenschaften besitzt. Es wäre wünschenswert, wenn für wichtige Klassen von Stetigkeitseigenschaften einheitliche Bezeichnungen eingeführt würden; z. B. ist jetzt bereits der Ausdruck allgemein üblich, derartige Funktionen in einem Gebiete harmonisch zu nennen, wenn sie mit allen Ableitungen in jedem Teilgebiete stetig sind, welches von der Grenze des ursprünglichen Gebietes durch irgendeine (beliebig kleine) Entfernung getrennt ist. Man wird sich über die Namen solcher harmonischer Funktionen zu verständigen haben, welche bis an die Grenze heran stetig sind, solcher, welche mit ihren ersten Ableitungen bis an die Grenze heran stetig, solcher, welche bis an die Grenze heran die sogenannte Stetigkeit Lipschitzscher oder Hölderscher Art haben und dergleichen mehr.

Den Oberflächen, welche Raumgebiete begrenzen oder teilen, den Kurven, welche Flächenstücke begrenzen oder teilen, müssen wir oft bestimmte spezielle Eigenschaften beilegen, wenn wir die Wahrheit wichtiger Sätze der Potentialtheorie beweisen wollen; zu allgemeine Voraussetzungen komplizieren die Beweise bzw. verengen den Gültigkeitsbereich der betreffenden Sätze, und so empfiehlt es sich, im besonderen für die Anwendungen in der Astronomie und Physik, gewisse Eigenschaften von Flächen und Kurven als normale oder vernünftige zu bezeichnen, wenn man nicht jedesmal diese Eigenschaften, deren exakte Formulierung viel Platz erfordert, von neuem aufzählen will. Wenn es als durchaus erforderlich angesehen werden sollte, könnte man noch verschiedene Abarten solcher vernünftiger Flächen- und Kurvengattungen unterscheiden. Sehr wünschenswert wäre eine einheitliche Bezeichnung von Oberflächen- und Kurvenintegralen, z. B. in der Weise, daß man Elemente von Oberflächen im allgemeinen durch dS oder durch $d\omega$, Kurvenelemente im all-

gemeinen durch ds bezeichnet (dl eignet sich nicht wegen der leichten Verwechslung zwischen dem kleinen L und 1), wie ja schon ziemlich allgemein für Raumelemente $d\tau$ geschrieben wird; das sind wiederum Kleinigkeiten, die aber das Lesen von Abhandlungen, vor allem in fremden Sprachen, sehr erleichtern. Wenn die Formelzeichen einer in einer fremden Sprache geschriebenen Abhandlung mit denen übereinstimmen, die man selbst verwendet, kann man oft ein solche Arbeit, ohne den Text übersetzen zu können, verstehen.

So erscheinen denn auch die Forderungen, das positive dreirechtwinklige Koordinatensystem im Raume einheitlich festzusetzen, ebenso die positive Seite eines Oberflächenstückes, nachdem man ihrer Randkurve eine bestimmte positive Umlaufsrichtung gegeben hat, wenn man sich auf vernünftige Flächen und Kurven beschränkt, der inneren Normalen der Grenzfläche eines Raumgebietes nach Möglichkeit dieselbe Bezeichnung (ν oder n) zu geben, ebenso in der Ebene oder auf einer gekrümmten Oberfläche der inneren Normalen der Grenzkurve eines Oberflächengebietes.

Recht unliebsame Verschiedenheiten der Bezeichnung zeigen sich bei dem Gebrauch der verschiedenen Arten von Kugelfunktionen, der verschiedenen Gattungen von Fundamentalfunktionen, nach denen sich Potentialfunktionen entwickeln lassen; unter der „Greenschen Funktion", der „Greenschen Belegung" einer Fläche oder Kurve in bezug auf einen inneren oder äußeren Punkt versteht ein Autor etwas ganz anderes als ein anderer Autor, die Bezeichnung „Dirichletsches Problem" wird bald für die erste, bald für die zweite Randwertaufgabe der Potentialtheorie gebraucht, der „Greensche Satz" hat eine ganze Zahl verschiedener Bedeutungen.

Ganz neue Disharmonien ziehen in die Potentialtheorie und Elastizitätstheorie ein, wenn man die Vektoranalysis hineinbringt, und es wird ratsam sein, an diese Fragen zunächst nicht zu rühren, bevor nicht eine Vereinheitlichung der Grundbegriffe stattgefunden hat; die Vektoranalysis strebt ja, in sich zu einer gewissen Einheitlichkeit zu kommen; wenn diese einigermaßen erreicht sein wird, dürften sich darauf bezügliche internationale Beschlüsse leicht in unsere Vereinheitlichungsbestrebungen hineinbringen lassen, was im Interesse der so oft sehr bequemen Schreibweise der Vektoranalysis allseitig gewünscht wird.

Das junge Gebiet der Integralgleichungen hat in mancher Beziehung so fruchtbar in die Potentialtheorie und Elastizitätstheorie eingegriffen, daß wenigstens die Anwendung ihrer wichtigsten Grundbegriffe in der Potentialtheorie und Elastizitätstheorie mit einheitlichen Bezeichnungen geschehen sollte.

Wie in der Potentialtheorie wird es in der Elastizitätstheorie bei diesen ersten Vereinheitlichungsversuchen zweckmäßig sein, die Bestrebungen auf die wichtigsten, grundlegenden mathematischen Begriffe und Bezeichnungen zu richten, sich auf die statischen Gleichungen in isotropen Medien zunächst zu beschränken; wir haben dann nur eine Elastizitätskonstante, der zweckmäßig stets dieselbe Bedeutung und Bezeichnung beigelegt werden sollte; die Druckkomponenten und die Größen

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{\partial w}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial z}, \ldots$$

bedürfen einer einheitlichen Bezeichnung; die Vektoranalysis würde ja hier helfend eingreifen, doch ist in derselben, wie bereits erwähnt, auch noch keine Einheitlichkeit erzielt worden, so daß Vereinbarungen auch für die Fälle nützlich sein werden, in denen die Vektoranalysis vermieden wird.

Die Aufzählung einiger solcher Desiderata soll hier lediglich unsere Bestrebungen charakterisieren, in der Weise, wie sie für die nächsten Jahre beabsichtigt sind, allmählich werden die Wünsche der Fachgenossen von selbst den Rahmen dieser Bestrebungen ein wenig erweitern, und ich nehme an, daß die Vereinheitlichungskomitees in den verschiedenen Spezialgebieten zu ständigen Einrichtungen werden dürften. Zum Ausgleich widerstreitender Meinungen werden die internationalen Mathematikerkongresse, welche alle vier Jahre stattfinden, sowie die (allerdings seltener stattfindenden) internationalen Zusammenkünfte von Physikern und Astronomen sehr nützlich sein, und die auf solche Bestrebungen verwandte Mühe wird schon dann gelohnt sein, wenn wenigstens einige der Grundbegriffe und Bezeichnungen nach jahrelangen Diskussionen eine internationale Vereinheitlichung erfahren.

Aus der Abteilung für Physik:

A. Korn (Charlottenburg). Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum.

Es ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die hier zu diskutierende Frage das Interesse für die mechanischen Theorien der elektrischen Erscheinungen in absehbarer Zeit wieder beleben wird, da diese Frage auch ein ganz besonderes Interesse für die Strahlungstheorien hat. Um den Kernpunkt der Frage darzulegen,

muß ich zunächst kurz auf einige Etappen der Theorie pulsierender Teilchen eingehen.

Die Wechselwirkung pulsierender Teilchen, d. h. materieller Teilchen, welche periodisch ihr Volumen ändern, in Flüssigkeiten, wurde zuerst von C. A. Bjerknes in den sechziger und siebziger Jahren theoretisch abgeleitet und experimentell bestätigt; bei gleichen Perioden Anziehung oder Abstoßung umgekehrt proportional dem Quadrat der Zentraldistanz, je nachdem die Phasen der Pulsationen gleich oder entgegengesetzt sind. Zwei pulsierende Teilchen werden sich also nach dem Newtonschen Gesetz anziehen, wenn sie gleiche Phasen haben, wenn sie also beide immer gleichzeitig ihr Maximum des Volumens erreichen und beide gleichzeitig ihr Minimum. Ich habe, von den Bjerknesschen Grundresultaten ausgehend, eine mechanische Theorie der Gravitation und der molekularen Weckselwirkungen auf den folgenden Voraussetzungen aufgebaut:

Denkt man sich in einem unendlich ausgedehnten, für sehr rasche Schwingungen als inkompressibel anzunehmenden Medium eine Anzahl schwach kompressibler Teilchen eingelagert, so ist das ganze System, das äußere Medium mit den eingelagerten Teilchen, einer unendlichen Zahl von Eigenschwingungen fähig; das mathematische Problem, diese Schwingungen zu bestimmen, ist nicht besonders schwierig, wenn man sich zunächst auf den einfachen Fall beschränkt, daß Wirbelbewegungen ausgeschlossen sind, daß also ein Geschwindigkeitspotential besteht, aus dem sich die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w an jeder Stelle (x, y, z) des äußeren Mediums und der eingelagerten Teilchen mit Hilfe der Gleichungen

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z} \qquad (1)$$

bestimmen; die Funktion φ hat in dem äußeren, inkompressiblen Medium die Gleichung

$$\Delta \varphi = 0, \qquad (2a)$$

in den eingelagerten Teilchen die Gleichung

$$\Delta \varphi + k^2 \varphi = 0 \qquad (2b)$$

zu erfüllen, wo k eine gleichfalls noch unbekannte Konstante ist; außerdem soll an den Grenzflächen für φ und seine ersten Abteilungen Stetigkeit vorhanden sein. Das Problem, das sich auch leicht auf ein Problem der linearen Integralgleichungen zurückführen läßt, ergibt, wie andere analoge Schwingungsprobleme, eine unendliche Zahl von Lösungen:

$$\varphi_0(x, y, z); \; \varphi_1(x, y, z) \ldots,$$

denen gewisse ausgezeichnete Werte, $k_0^2, k_1^2 \ldots$, zugehören, aus denen sich die Schwingungsdauern der Eigenschwingungen bestimmen, die Schwingungsdauern:

$$0 < T_0 < T_1 < T_2 \ldots$$

Als Grundschwingung dieser von mir so genannten universellen Schwingungen ergibt sich eine Pulsation der eingelagerten Teilchen und als Wechselwirkung der einzelnen Teilchen infolge dieser Grundschwingung das Newtonsche Attraktionsgesetz. Als erste Oberschwingungen ergeben sich Oszillationen der eingelagerten Teilchen in irgendeiner Richtung, wobei keine Richtung ausgezeichnet ist; als Wechselwirkung der eingelagerten Teilchen infolge dieser ersten Oberschwingung ergibt sich eine Abstoßung umgekehrt proportional der fünften Potenz der Zentraldistanz, so daß es möglich ist, auf Grundlage dieser Theorie eine Theorie der Gase und eine allgemeine Theorie der Reibung zu entwickeln; bei großen Entfernungen, wie bei den Himmelskörpern, kommt allein die Wechselwirkung infolge der Grundschwingung in Betracht; wenn die Teilchen einander aber immer näher kommen, wird das Abstoßungsgesetz infolge der ersten Oberschwingung überwiegen. Diese Resultate habe ich schon vor etwa 12 Jahren abgeleitet, und man kann auch auf Grundlage der höheren Oberschwingungen Theorien der flüssigen und festen, elastischen Körper versuchen. Nun kommt aber eine Schwierigkeit, welche lange dem Interesse für diese mechanischen Theorien geschadet hat, die Schwierigkeit, die elektrischen Erscheinungen diesen Theorien einzuordnen; die Bjerknessche Wechselwirkung zwischen pulsierenden Teilchen, Anziehung bei gleichen Phasen, Abstoßung bei entgegengesetzten Phasen, gestattet nicht ohne weiteres, Elektronen als pulsierende Teilchen aufzufassen; es muß irgend etwas Neues hinzukommen, wenn man sowohl gravitierende Teilchen als auch Elektronen als pulsierende Teilchen auffassen will. Ich habe die Lösung dieser Schwierigkeit schon vor einiger Zeit angedeutet, doch waren die zurzeit herrschenden Richtungen dieser Entwicklung wenig günstig, nun aber, da sich diese Ideen mit einer Forderung der neueren Strahlungstheorien in einer recht merkwürdigen und interessanten Übereinstimmung zusammenfinden, wird sich hoffentlich die Sachlage bald zugunsten der mechanischen Theorien ändern. Ich konnte zeigen, daß sich das Bjerknessche Vorzeichen umkehren muß, wenn wir den pulsierenden Teilchen eine konstant bleibende Pulsationsgeschwindigkeit als Bedingung auflegen; wenn wir die lebendige Kraft der Schwingungen in jedem Teilchen, welche ich als „Pulsationsquantum“ bezeichnen möchte, als

konstant voraussetzen, muß sich zwischen pulsierenden Teilchen mit gleichen Phasen Abstoßung, bei entgegengesetzten Phasen Anziehung ergeben. Wir müssen also den Elektronen, wenn wir sie als pulsierende Teilchen auffassen wollen, die Bedingung auferlegen, daß sie einem Zwang von außen, der auf eine Änderung ihrer Pulsationsgeschwindigkeit hinzielt, einen großen Widerstand entgegensetzen, und daß keinerlei oder nur eine verschwindend geringe Strahlung von solchen raschen Schwingungen ausgeht, welche die scheinbaren Fernwirkungen der Elektronen bedingen. Dann können wir uns eine rein mechanische Theorie der elektrischen Erscheinungen zurecht machen, bei welcher das äußere Medium als für so rasche Schwingungen inkompressibel angesehen wird, und bei welcher im Falle eines elektromagnetischen Feldes die Geschwindigkeitskomponenten an jeder Stelle $(x, y z)$ in der Form anzunehmen sind:

$$u = u_0 + u_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi = u_0 + \hat{u},$$

$$v = v_0 + v_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi = v_0 + \hat{v},$$

$$w = w_0 + w_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi = w_0 + \hat{w}, \quad (3)$$

dabei sind $u_0 v_0 w_0$ die sogenannten sichtbaren Geschwindigkeiten, $u_1 v_1 w_1$ sind den Maxwell-Hertzschen X, Y, Z proportional, $u_2 v_2 w_2$ den Maxwell-Hertzschen L, M, N.

Die Schwingungsdauer T ist noch als ganz außerordentlich klein gegen die Schwingungsdauer aller uns bekannten Schwingungen anzunehmen; die elektrischen Schwingungen, Lichtschwingungen usw. von Perioden T sind dadurch bedingt, daß $u_0 v_0 w_0$ und damit auch $u_1 v_1 w_1$, $u_2 v_2 w_2$ von der Form sind:

$$u_0 = U_0 \cos\left(\frac{t}{\mathrm{T}} + \alpha\right) 2\pi \ldots \quad (4)$$

Das D'Alembertsche Prinzip:

$$\int_{i+a} \mu \left\{\frac{du}{di} \delta x + \frac{dv}{dt} \delta y + \frac{dw}{dt} \delta z\right\} d\tau = 0 \quad (5)$$

wird mit Rücksicht auf die Bedingung aufgestellt, daß die Oberflächen der Elemente $d\tau$ für Schwingungen $\hat{u}$, $\hat{v}$, $\hat{w}$ von der Periode T total reflektierend sind. Dann ist die wesentlichste Schwierigkeit, welche bisher den mechanischen Theorien der elektromagnetischen Erscheinungen gegenüberstand, beseitigt.

Die uns nottuende Ergänzung der Mechanik besteht also im wesentlichen in der Forderung eines Prinzips der Erhaltung der Individualität, einer Erhaltung der den Elementen eingeprägten individuellen Schwingungsenergien. Dieser Erhaltungstrieb ist für Schwingungen mit größerer Schwingungsdauer kleiner, als für Schwingungen mit kleiner Schwingungsdauer, und darum ist in der gewöhnlichen Mechanik darauf keine Rücksicht zu nehmen. Es wäre nun eigentlich die allerwichtigste Forderung, ganz präzise festzustellen, wie das Streben nach Erhaltung der Individualität formal das Grundprinzip der Mechanik abändert; das erscheint zunächst noch sehr schwierig, und dafür ist das Tatsachenmaterial noch ein wenig klein; aber wir können aussagen, daß bei den Schwingungsdauern von der Kleinheit T die Konstanz der elementaren Schwingungsenergien geradezu als Bedingung vorausgesetzt werden kann, wie wir annäherungsweise eine inkompressible Flüssigkeit so behandeln können, als wäre ihr die Bedingung

$$\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} = 0$$

vorgeschrieben; eine strengere Theorie der Flüssigkeiten erfordert dagegen, daß der Widerstand der Flüssigkeit gegen Dichtigkeitsänderungen als eine Folge der molekularen Wechselwirkungen diskutiert wird. So erhalten wir auch nur eine Annäherung, wenn wir in der Theorie der Elektronen als pulsierender Teilchen die Bedingung der Konstanz der Pulsationsquanta zugrunde legen; zu einer völlig strengen Theorie würde die Diskussion der Frage gehören, wie der Widerstand gegen die Veränderung der elementaren Schwingungsenergien mit der Frequenz der Schwingung steigt.

Wir sind aber auch hier, wenn wir mit den modernen Strahlungstheorien Hand in Hand gehen, nicht weit von der Kenntnis der quantitativen Gesetze entfernt; es ist jedenfalls zweifellos, daß in dem hier ausgesprochenen Prinzip der Erhaltung der Individualität die lange gesuchte Ergänzung des D'Alembertschen Prinzips liegt, welche nicht nur gestattet, eine mechanische Theorie der elektrischen Erscheinungen zu konstruieren, sondern auch mit den Forderungen der modernen Strahlungstheorie in vollster Übereinstimmung ist.

Im Verein mit der Theorie der universellen Schwingungen hat das Prinzip der Erhaltung der Individualität aber noch einen weit tiefgreifenderen Inhalt: Wenn wir, der Theorie der universellen Schwingungen folgend, die molekularen Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen der Atome durch die Oberschwingungen der universellen Eigenschwingungen bedingt annehmen, so erscheint es als eine besondere Stütze unseres Prinzips, daß eine Transformation der charakteristischen Eigenschaften der Atome nahezu unüberwindliche

Schwierigkeiten bietet; wir haben es, dieser Theorie folgend, dann mit Schwingungen von Frequenzen zu tun, welche auch gegen die Frequenzen der die elektrischen Erscheinungen bedingenden Schwingungen noch groß sind. Würden wir die elementaren Unterschiede der Materie lediglich auf Verschiedenheiten der geometrischen Konstitution zurückführen, so wäre ein solcher Erhaltungstrieb weit weniger mit unseren übrigen physikalischen Anschauungen vereinbar.

R. Pohl und P. Pringsheim (Berlin), Über die lichtelektrische Elektronenemission.

(Vorgetragen von R. Pohl.)

Im Gebiete der lichtelektrischen Erscheinungen, d. h. der Abspaltung von Elektronen bei der Absorption des Lichts, bieten fast alle Erscheinungen dem Verständnis und der theoretischen Deutung ganz eigenartige Schwierigkeiten. Man geht wohl kaum fehl, wenn man den Grund davon zum Teil darin sucht, daß man bisher noch nicht über absolute und jederzeit reproduzierbare Zahlen verfügt, obwohl über die lichtelektrischen Erscheinungen seit ihrer Entdeckung durch Hallwachs schon etwa 500 Arbeiten experimentellen Inhalts veröffentlicht sind. Erst neuerdings scheinen für einige wenige Metalle die Eigenfrequenzen des selektiven Photoeffekts uns Zahlen an die Hand zu geben, die als quantitative Unterlage für theoretische Ansätze dienen können.

Während im allgemeinen im sogenannten normalen Photoeffekt in den bisher untersuchten Spektralgebieten die Zahl der pro Kalorie absorbierter Lichtenergie austretenden Elektronen mit wachsender Frequenz des erregenden Lichts kontinuierlich ansteigt und dabei von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors unabhängig ist, beobachtet man bei den Alkalimetallen in einem engen Spektralgebiet eine durchaus selektive Emission, die aber nur stattfindet, falls das elektrische Feld des Lichts eine senkrecht zur Metalloberfläche schwingende Komponente hat. Die Fig. 1 zeigt den selektiven Effekt des Kaliums. Er überlagert sich in Art einer Resonanzkurve dem normalen Effekt, dessen Erhebung über die Abszisse in diesem Maßstab selbst bei $\lambda = 230\ \mu\mu$ kaum zu erkennen ist. Es handelt sich im selektiven Effekt wahrscheinlich um eine starkgedämpfte Elektronenschwingung, analog etwa der Ionenschwingung der ultraroten Reststrahlen, sie besitzt in Oktaven die gleiche spektrale Breite, und zwischen den Frequenzen beider Schwingungen besteht eine sehr einfache von Haber entdeckte Beziehung.

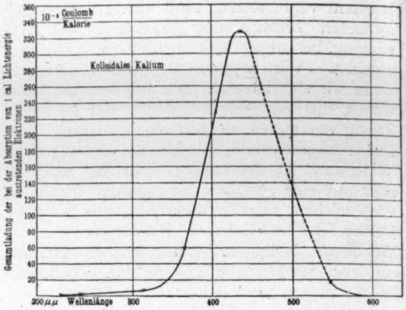


Fig. 1.

Die Eigenfrequenzen des selektiven Photoeffekts, die man den Messungen entnehmen kann, stehen wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit der Größe des Atoms und sind dessen Radius innerhalb der Versuchsfehler umgekehrt proportional, wie die Tabelle zeigt.

Metall	λ_s = Resonanz-Wellenlänge des selektiven Photoeffekts	r = Atomradius	$\frac{\lambda_s}{r}$ · const
Rubidium .	ca. 480 $\mu\mu$	$2{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm	1,88
Kalium . .	436	2,37	1,83
Natrium . .	340	1,90	1,79
Lithium . .	280	1,57	1,79

Für die Größe der Eigenfrequenz können jedoch neben dem Radius und den Eigenschaften des Atoms zuweilen noch chemische Einflüsse von seiten benachbarter Atome mitbestimmend wirken. Ein neuer Fall dieser Art ist jüngst an kolloidalem Kalium beobachtet, das in eine stark elektronegative Umgebung eingebettet ist. Die Fig. 2 gibt einige Messungen graphisch wieder und zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums um 20 $\mu\mu$ oder etwa 7 Proz. Man erhält eine derartige Einlagerung des Kaliums leicht durch Einwirkung einer O_2-haltigen Atmosphäre auf blankes Kalium, die eine Oberflächenschicht von lebhafter Färbung erzeugt. Im Verlauf von Stunden weicht diese kolloidale Färbung einem gleichförmigen Grau, man kann diese Rückbildung durch Bespülen des Metalls mit H_2 schon in wenigen Minuten erzielen und in beiden Fällen erhält man wieder die ursprüngliche Lage des Maximums bei $\lambda \sim 436\ \mu\mu$. Wie O_2 wirken auch andere elektronegative Gase und ihr Einfluß auf die Resonanzlage ist auch nicht allzu verwunderlich, wenn man be-

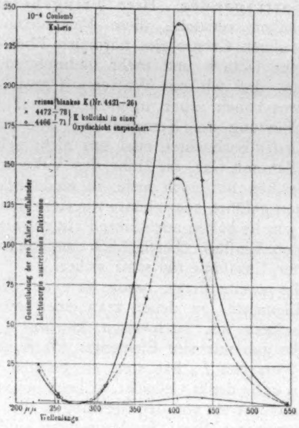


Fig. 2.

denkt, daß für den Vorgang der Lichtabsorption nur eine oberflächliche Grenzschicht von etwa 10^{-6} cm Dicke in Betracht kommt.

Daß es sich bei allen lichtelektrischen Erscheinungen um einen Vorgang in den obersten Moleküllagen, in der gasbeladenen Grenzschicht Metall—Vakuum handelt, zeigt uns in noch viel ausgeprägterer Weise der normale Photoeffekt: Hier beginnt die von der Orientierung des Lichtvektors unabhängige Emission bei einer maximalen Wellenlänge, der sogenannten langwelligen Grenze, und von ihr aus steigt sowohl die Zahl wie die Geschwindigkeit der Elektronen ständig an. Es erscheint nun sehr verlockend, diese langwellige und im Einzelfall recht gut definierte Grenze als Materialkonstante zu bestimmen. Insbesondere könnte man dann später bei Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Frequenz des Lichts und der Geschwindigkeit der Elektronen mittels der langwelligen Grenze die Minimalenergie berechnen, die das Elektron zum Verlassen des Metallatoms gebraucht, also etwa die Ionisierungsspannung des in einem größeren Verband eingelagerten Atoms.

Wie es aber tatsächlich mit den Bestimmungen der langwelligen Grenze bestellt ist, zeigt das nächste Bild, Fig. 3. Es bezieht sich auf ein flüssiges *Ca*-Amalgam, und zwar zunächst die linke der beiden Kurven auf eine frisch gegossene Fläche. Die Grenze liegt bei $\lambda \backsim 365\ \mu\mu$. Nach Verlauf einer Stunde liegt sie im Ultrarot, Kurve rechts. Eine Erneuerung der Oberfläche verlegt sie wieder nach $\lambda \backsim 365\ \mu\mu$, und dies Spiel kann man beliebig oft wiederholen. Die

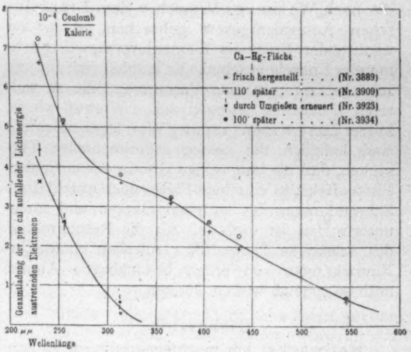


Fig. 3.

langwellige Grenze hat tatsächlich einen Schwankungsbereich um eine Oktave, und zwar nicht nur an diesem als Beispiel herausgegriffenen flüssigen Metall, sondern ebenfalls häufig an solchen im festen Aggregatzustand. Welche Faktoren die Lage der langwelligen Grenze bedingen, wissen wir noch nicht, wir haben ihre willkürliche Verschiebung noch nicht in der Hand. Sicher scheint uns nur so viel, daß man diese Einflüsse erst aufklären muß, bevor man den Wert der langwelligen Grenze theoretischen Ansätzen zugrunde legen kann.

Manchmal will es uns so scheinen, als handle es sich bei dem ganzen normalen Effekt überhaupt um einen sekundären Vorgang, als entstamme die Energie der Elektronen dem Lichte nicht direkt, sondern auf dem Umwege über irgendeinen, vielleicht halbchemischen Prozeß in der gasbeladenen Oberflächenschicht des Metalls. Sicher ist wenigstens, daß für die Alkalimetalle chemische Vorgänge die Ausbeute an Elektronen im normalen Photoeffekt wesentlich erhöhen. In der Fig. 1 betrug zum Beispiel die normale Emission bei $\lambda \backsim 230\ \mu\mu$ nur etwa 10^{-4} Coulomb pro Kalorie absorbierter Lichtenergie, die Anwesenheit einer Kalium-Sauerstoffverbindung erhöht sie in Fig. 2 auf das 20—30fache. Vielleicht besitzt reines *K* nur einen selektiven Effekt, genau wie im Gebiete höherer Frequenzen, d. h. der Röntgenstrahlen auch alle Elektronenemission rein selektiv zu sein scheint. Natürlich wird man einer solchen halbchemischen Auffassung des normalen Effekts als Schwierigkeit die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Frequenz des Lichts entgegenhalten. Aber dieser spezifische Einfluß der Frequenz findet sich auch bei vielen photochemischen Reaktionen,

die nach Warburgs Versuchen dem Einsteinschen Äquivalenzgesetz gehorchen, d. h. bei wachsender Frequenz Elementarprozesse zunehmender Energie ergeben. Es handelt sich für uns zunächst nur um eine Vermutung, die zu weiteren Versuchen anregen soll. Worauf wir in kurzer Zusammenfassung Wert legen möchten, sind lediglich die beiden experimentellen Tatsachen, daß die langwellige Grenze des normalen Photoeffekts in einzelnen Fällen noch unerklärten Schwankungen bis zu einer Oktave und mehr unterworfen ist und daß für die Resonanzlage des selektiven Photoeffekts zuweilen chemische Einwirkungen von seiten benachbarter Atome mitbestimmend wirken können.

Diskussion.

Hallwachs: Ich möchte eine Frage an den Herrn Vortragenden richten. Die Verschiebungen der Kurve sind ja außerordentlich große. Es hat sich nun die Meinung gebildet, als ob es sich bei den lichtelektrischen Dingen um etwas handle, was direkt auf das Metall gehe, und daß das Gas nicht mitspiele; man glaubt, man arbeite im Vakuum. Das ist für den Außenraum auch richtig, aber für die Oberfläche wissen wir nichts vom Vakuum, da arbeiten wir in einem Gemisch von Gas und Metall. Es hat sich nun seit kurzem ein starker Einfluß des Gases nachweisen lassen und es fragt sich, ob nicht die Verschiebungen der Kurven darauf zurückzuführen sind. Die Vakua des Herrn Pohl sind wohl so hoch, daß zunächst weniger als die günstigste Gasmenge vorhanden ist, mit der Zeit vermehrt sich diese und überschreitet schließlich den günstigsten Wert, indem später die Absorption der Elektronen durch die das Atom umgebende Gasatmosphäre in den Vordergrund tritt, und dadurch die Wirkung abnimmt. Die Gase halten ja die Elektronen fester, wie z. B. daraus hervorgeht, daß die Lichtelektrizität der Gase viel kleinere Wellenlängen erfordert, als die der Metalle. Wir haben Versuche gemacht, aus denen man erkennt, wie energisch das Gas wirkt.

Dann möchte ich noch eine zweite Frage an den Herrn Vortragenden richten: Die Liste der Substanzen, die eine selektive Wirkung zeigen, war früher größer. Sie hat sich mit der Zeit reduziert, und ich möchte fragen, ob es jetzt nur noch die vier Substanzen, die in der Tabelle vorhin aufgeführt wurden, sind, die diese Wirkung zeigen, also *Rb*, *K*, *Na*, *Li*. Die Zahl der Körper hat sich allmählich verkleinert. Früher war z. B. noch *Ba* dabei, auch *Mg* und *Al* zeigten Maxima als Funktion der Wellenlänge. Auch bei *Li* hat sich wohl etwas geändert?

Vortragender: Herr Pringsheim und ich haben versucht, diese Verschiebung der langwelligen Grenze des normalen Photoeffekts um eine Oktave und mehr dadurch zu beeinflussen, daß wir mit Wasserstoff gespült oder erwärmt haben, aber irgendwelche willkürliche Beeinflussung der Verschiebung, wie man sie am *Ca-Hg* beobachtet, sind uns nicht gelungen. Bespülen mit Gas, die Höhe des Vakuums und dergleichen hat noch nicht zu eindeutigen Resultaten geführt, aber ebenso wie Herr Geheimrat Hallwachs halten auch Herr Pringsheim und ich den Einfluß oberflächlich an- und eingelagerter Gasatome für ganz sicher.

Die zweite Frage bezog sich auf die Zahl der Elemente, an denen man einen selektiven Photoeffekt hat nachweisen können. Meine Tabelle gab nur vier Elemente: *Rb*, *K*, *Na*, *Li*. Der Wert von *Li* hat stets so gelegen. Herr Hallwachs denkt vielleicht, er liege bei 226 $\mu\mu$, aber das war ein vor den Messungen theoretisch vorhergesagter Wert; die Messungen sind nicht geändert worden. Dann haben wir den Effekt noch bei Metallegierungen von *K* mit *Na*, *Hg* und *Tl*. Bei *Ba* ergaben die Messungen ein ausgesprochenes Maximum bei $\backsim$ 280 $\mu\mu$. Aber man kann *Ba* leider nicht als Spiegel herstellen. Man kann deshalb nicht mit Hilfe von polarisiertem Lichte entscheiden, ob das am *Ba* gefundene Maximum die Vorzugsstellung des elektrischen Vektors besitzt oder nicht, und diese halten Pringsheim und ich als entscheidendes Kriterium aufrecht. Denn wir haben inzwischen beobachtet, daß auch bei der normalen Emission bei *Ca*-Spiegeln, bei Magnesium und *Al* Maxima auftreten, aber veranlaßt werden durch optische Einflüsse; sie treten auf, wenn das Licht senkrecht auffallen kann, geht man aber bei diesen Metallen zu schräger Inzidenz über, so verschwinden die Maxima wieder. An der rauhen Oberfläche ist also ein Schluß auf einen selektiven Photoeffekt heute nicht mehr eindeutig, und deshalb wollen Pringsheim und ich vorsichtig sein und die Sache bei *Ba* zweifelhaft lassen.

Hallwachs: Ich freue mich, daß ich eine Übereinstimmung mit Herrn Pohl darüber feststellen kann, daß es sich bei der Lichtelektrizität um eine Erscheinung handelt, bei welcher das Gas auch bei Versuchen im Vakuum eine wesentliche Rolle spielt, vielleicht derjenigen entsprechend, welche Versuche in unserm Institut vor kurzem festgestellt hatten. Wir sollten doch aussprechen, daß bei weiteren Untersuchungen über Lichtelektrizität auf diese Rolle des Gases etwas mehr Rücksicht genommen werden möchte.

J. Franck und G. Hertz (Berlin), Über den Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität. (Vorgetragen von J. Franck.)

Dr. Hertz und ich hatten die Absicht, hier mehrere Probleme zu erörtern, bei denen die Elektronenaffinität eine Rolle spielt. Da die zur Verfügung stehende Zeit jedoch knapp bemessen ist, so wollen wir nur den Hauptpunkt bringen, nämlich den Zusammenhang zwischen Elektronenaffinität und Stoßionisation, und auch hier wollen wir den mathematischen Teil, den Herr Dr. Hertz vortragen wollte, fortlassen, da er sich wegen der Kompliziertheit der Gleichungen nicht recht zum Vortrage eignet; wir ziehen daher unsere beiden angemeldeten Vorträge über Elektronenaffinität und Stoßionisation in einen zusammen.

Als sich bei Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit[1]) gezeigt hatte, daß die verschiedenen Gasmoleküle auf die Elektronen ganz verschieden starke Kräfte ausüben, d. h. daß die Elektronen in einigen Gasen dauernd frei bleiben können, ohne negative Ionen zu bilden, in anderen Gasen dagegen sofort sich mit Molekülen beladen und so die langsameren negativen Ionen bilden, da lag es nahe, einen Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der Gasentladung, also der Stoßionisation zu suchen. Auf diesen Weg wurde man besonders hingewiesen, da Warburg[2]) schon früher für einen speziellen Fall der Stoßionisation, nämlich die negative Spitzenentladung einen solchen Zusammenhang vermutet hatte. Er wies nämlich nach, daß hier in ganz reinen Edelgasen und im Stickstoff, in welchem die Elektronen ohne Anlagerung bestehen können, sehr starke Ströme auftreten, daß dagegen kleine Verunreinigungen, die die Elektronen zu binden vermögen, sofort die Stromstärke um ein Vielfaches herabsetzen. Diese Ausnahmestellung der Edelgase, d. h. der Gase ohne Elektronenaffinität, wird noch viel deutlicher, wenn man die Versuche über Durchschlagsfestigkeit dieser Gase betrachtet. Die Durchschlagsfestigkeit ist nämlich äußerst gering verglichen mit anderen Gasen und ist, je reiner das Edelgas ist, um so weniger vom Druck abhängig. Verunreinigung setzt diese Durchschlagsfestigkeit um ein Vielfaches herauf. Um ein Beispiel anzuführen, möchte ich einen Versuch von Collie[3]) erwähnen, der zeigte, daß man im Neon von 5 Atm. Druck einen Geißlerbogen erhält, der außerdem leichter anspricht als eine parallel geschaltete Funkenstrecke in atmosphärischer Luft bei ganz geringem Elektrodenabstand. Diese Tatsache vermag die bisher bekannte Stoßionisationstheorie, die hauptsächlich von Townsend[1]) ausgearbeitet ist, nicht wiederzugeben. Das ist sofort ersichtlich, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß nach dieser Theorie Stoßionisation nur einsetzen kann, wenn die Elektronen die zur Ionisation nötige Energie auf einer freien Weglänge erlangen. Alle Elektronen, welche eine geringere Potentialdifferenz als die sogenannte Ionisierungsspannung auf einer freien Weglänge durchlaufen, sollen völlig unelastische Zusammenstöße erleiden, d. h. auf die Geschwindigkeit 0 abgebremst werden. Es würden also die abnorm geringen Durchschlagsfestigkeiten im Edelgase sich nach dieser Theorie nur erklären lassen, wenn entweder die freien Weglängen der Elektronen in diesem Gas abnorm groß oder die Ionisierungsarbeiten abnorm klein wären. Wir haben deshalb in Edelgasen und in Gasen mit größerer Elektronenaffinität sowohl die freien Weglängen[2]) wie die Ionisierungsarbeiten[3]) untersucht. Das Resultat für die freien Weglängen war, daß der gefundene Wert in allen Gasen mit dem gaskinetisch berechenbaren übereinstimmt. Er ist also $4 \cdot \sqrt{2}$ mal der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle bei dem betreffenden Druck, wie es die kinetische Gastheorie für ein schnell bewegtes Teilchen vom Radius 0 fordert. Auch die Ionisierungsarbeiten in Edelgasen sind nicht etwa besonders klein, wie es aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	Ionisierungsspannung	Molekülradius
He	20,5 Volt	$0{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm
Ne	16 „	1,1 „
Ar	12 „	1,35 „
H_2	11 „	1,09 „
O_2	9 „	1,36 „
N_2	7,5 „	1,48 „

Sie sehen, daß im Gegenteil die Edelgase eine größere Ionisierungsspannung haben als die drei untersuchten zweiatomigen Gase; außerdem sind noch in einer Kolumne die Werte für die Radien der Moleküle aufgeführt. Es zeigt sich nämlich, daß sowohl in der Reihe der einatomigen wie der zweiatomigen Gase die

1) J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 291 u. 613, 1910.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **2**, 295, 1900.

3) Näheres siehe z. B. bei Ramsay u. Collie, Proc. Roy. Soc. **59**, 259, 1896.

1) J. Townsend, The Theory of Ionization of Gases by Collision. London 1910.

2) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 373, 1913, siehe hierzu auch Ph. Lenard, Ann. d. Phys. (4), 714, 1903, der schon damals aus Messungen der Absorption von Kathodenstrahlen die gleiche Folgerung zog.

3) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 34, 1913.

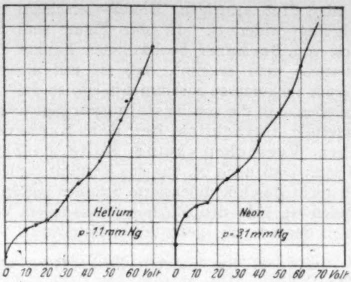
Ionisierungsarbeit umgekehrt proportional dem Molekülradius ist, was sich auch auf mancherlei Weise theoretisch begründen läßt. Da also weder freie Weglänge noch Ionisierungsspannung die Unterschiede der Gase mit geringer Elektronenaffinität gegenüber den elektronegativeren erklären können, so blieb nur möglich, die alte Hypothese der unelastischen Stöße zwischen den Elektronen und den Gasmolekülen in allen Gasen fallen zu lassen und zu untersuchen, ob etwa die Elektronen elastische Zusammenstöße mit den Atomen der Edelgase erleiden, und ob diese Stöße um so unelastischer werden, je elektronegativer das betreffende Gas ist. Daß eine solche Eigenschaft der Gase alle Erscheinungen wiedergeben würde, darauf komme ich nachher zurück. Wir haben deshalb die Reflexion von Elektronen an Gasmolekülen verschiedener Gase untersucht[1]). Das Resultat war, wie zu erwarten, daß an Helium, als einem Edelgase, alle Elektronen, seien sie langsam oder schnell, unterhalb der Ionisierungsspannung reflektiert werden. Ein sehr geringer Energieverlust bei der Reflexion schien uns ursprünglich vorzuliegen, jedoch hat sich gezeigt, daß er nur durch Verunreinigung des Gases vorgetäuscht war. In Wirklichkeit verlaufen die Zusammenstöße der Elektronen mit Heliumatomen völlig elastisch. In Wasserstoff werden schon nicht mehr alle Elektronen bei kleineren Geschwindigkeiten reflektiert und außerdem ist bei allen Geschwindigkeiten zwischen 1—10 Volt ein Energieverlust deutlich nachzuweisen. Bei Sauerstoff waren saubere Resultate nicht mehr zu erhalten, da in diesem Gase störende elektrische Belegungen auf den Metallen auftreten. Immerhin aber ergab sich das Resultat, daß, wenn überhaupt eine Reflexion vorlag, sie viel geringer war als im Wasserstoff. Als Konsequenz ergab sich also, daß in der Tat Elektronen an Edelgasen ohne Energieverlust reflektiert werden, und daß der Energieverlust in anderen Gasen um so größer ist, je größer die Elektronenaffinität der betreffenden Gase ist. Ist das aber der Fall, so folgt daraus, daß die Elektronen, um die zur Ionisation nötige Energie zu erlangen, nicht mehr auf einer einzigen freien Weglänge die Ionisierungsspannung zu durchlaufen brauchen, sondern, daß sie die dieser Spannung entsprechende Energie auf vielen freien Weglängen erreichen können. Sie akkumulieren Energie, indem sie auf einer komplizierten Bahn, auf der sie viele Zusammenstöße erleiden, beschleunigt das elektrische Feld durchfallen. Im Edelgas muß diese Energieakkumulation, da ja die Stöße elastisch sind, völlig unabhängig vom Druck sein. Immer dann, wenn die Elektrodenspannung die Ionisierungsspannung überschreitet, muß Stoßionisation eintreten; in den anderen Gasen müssen die Geschwindigkeiten entsprechend geringer ausfallen. Wir haben die Geschwindigkeiten, welche Elektronen in einem gaserfüllten Kondensator erlangen, in Gasen mit verschiedener Elektronenaffinität direkt[1]) geprüft und erhielten das Resultat, daß im Helium in der Tat Geschwindigkeiten vorhanden sind, die, solange sie nicht zur Ionisation ausreichen, dem an die Elektroden angelegten Potential entsprechen, unabhängig vom Druck. So treten z. B. 18-Volt-Strahlen auf in einem Kondensator, bei dem die auf einer freien Weglänge gewonnene Geschwindigkeit im Mittel $1/2$ Volt entsprechen würde. Steigert man die angelegte Spannung über die Ionisierungsspannung, so werden die Stöße plötzlich unelastisch, und man erhält jetzt nur noch Geschwindigkeiten, die der Differenz zwischen der Ionisierungsspannung und der Elektrodenspannung entsprechen. In Wasserstoff bleiben die höchsten auftretenden Geschwindigkeiten schon merklich hinter den der angelegten Spannung entsprechenden zurück, und im Sauerstoff sind die auftretenden Geschwindigkeiten noch viel kleiner.

Wir wollen uns nun überlegen, wie nach diesen Erfahrungen eine Stromspannungskurve in reinen Edelgasen aussehen muß. Wir haben gesehen, daß sobald die Elektrodenspannung die Ionisierungsspannung übersteigt, Elektronen, die von der einen Elektrode kommen, also z. B. photoelektrisch ausgelöst sind, das erste Mal ionisieren können. Wir werden also, beim Potential 0 einen gewissen Strom erhalten, der bald der Sättigung zustrebt; ein jäher Anstieg muß erfolgen, sobald die angelegte Spannung die Ionisierungsspannung übertrifft. Ist die angelegte Spannung doppelt so groß wie die Ionisierungsspannung, so müssen wir einen weiteren Anstieg erwarten, da die Elektronen das zweite Mal zur Ionisation gelangen; ist sie 3 mal so groß, dann kommt der dritte Anstieg usf. Es muß sich also in ganz reinen Gasen eine Treppenkurve von einem Abstand der Stufen, der der Ionisierungsspannung entspricht, ergeben. Geringe Verunreinigungen, wie sie sich in praxi nicht vermeiden lassen, sowie die Tatsache, daß nicht jeder Stoß, bei dem die der Geschwindigkeit des Elektrons entsprechende Spannung die Ionisierungsspannung übersteigt, zur Ionisation führt, bedingen eine Verwischung der Stufen und außerdem ein späteres Einsetzen der Stoßioni-

1) J. Franck u. G. Hertz, loc. cit.

1) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 15, 613, 1913.

sation. Berücksichtigt man dies, so werden die in Helium und Neon erhaltenen Resultate, die ich projizieren möchte, durchaus als eine Bestätigung der theoretischen Erwartung angesehen werden können. Man sieht hier im



Helium deutliche Knicke in der Kurve im Abstande der Ionisierungsspannung und auch im Neon, das etwas schwerer rein zu erhalten ist, sind diese Knicke im Abstand von je 16 Volt noch deutlich sichtbar. Daß die Knicke reell sind, geht auch aus der Regelmäßigkeit hervor, mit der sie unter verschiedenen Bedingungen immer wieder auftraten[1]). Für die anderen Gase ist es schwerer vorauszusagen, wie die Stromspannungskurven aussehen müssen, da außer den Parametern der Ionisierungsspannung und der freien Weglänge noch der mittlere Energieverlust beim Zusammenstoß in die Rechnung eingeht. Es ist auch hier zu berücksichtigen, daß ein Elektron, das die Ionisierungsspannung durchlaufen hat, nicht in jedem Falle beim ersten Zusammenstoß mit einem Gasmolekül ionisiert. Daß hier nämlich noch eine gewisse Prädisposition der Moleküle eine Rolle spielt, geht z. B. aus Resultaten, die wir bei Messung der Ionisierungsspannung erhielten, hervor. Die sich so ergebenden Gleichungen sind sehr kompliziert, und es hat nicht viel Zweck, ehe alle eingehenden Größen experimentell bestimmt sind, auf sie einzugehen. Immerhin aber ergibt sich bei hohen Drucken, bei denen gewisse Vereinfachungen gelten, daß sich Kurvenformen ergeben, die durchaus mit der Erfahrung übereinstimmen.

1) Näheres darüber, sowie über die mathematische Durchführung der Theorie, siehe in einem der nächsten Hefte der Verhandlungen d. Dtsch. Phys. Ges.

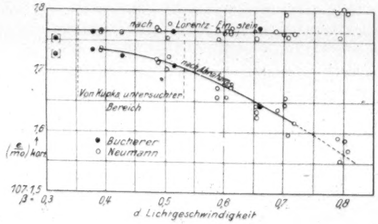
Clemens Schaefer (Breslau), Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. (Nach Versuchen von Herrn Günther Neumann.)

Die Dynamik des Elektrons läßt sich bekanntlich nur gewinnen, wenn man den Gleichungen der Elektronentheorie eine kinematische Hypothese über die Gestalt des Elektrons hinzufügt. Herr Abraham hat die Annahme gemacht, daß das Elektron während seiner ganzen Bewegung eine starre Kugel sei, während H. A. Lorentz annimmt, daß das Elektron im Ruhezustande zwar Kugelgestalt habe, sich bei der Bewegung aber in ein Rotationsellipsoid deformiere, indem der parallel der Bewegungsrichtung liegende Kugelradius sich in bestimmter Weise verkürzt. Zu demselben Resultat gelangt auch die Relativitätstheorie von Einstein. Die beiden Hypothesen führen bekanntlich zu zwei verschiedenen Ausdrücken für die träge Masse als Funktion der Geschwindigkeit. Die im Jahre 1908 mitgeteilten Versuche von H. A. Bucherer sprachen zugunsten der Lorentz-Einsteinschen Theorie, im Gegensatz zu älteren Versuchen von W. Kaufmann, der aus ihnen auf die Gültigkeit der Abrahamschen Theorie schloß. Doch hält ihr Autor dieselben heute nicht mehr für stichhaltig. Zum gleichen Resultat wie Bucherer kam Hupka, der in einem Geschwindigkeitsintervalle von rund 0,35 bis 0,53 der Lichtgeschwindigkeit ebenfalls die Lorentz-Einsteinsche Theorie bestätigte. Die Versuche Bucherers wurden von Bestelmeyer einer Kritik unterworfen, die ihn zum Resultate führte, daß durch dieselben die Lorentz-Einsteinsche Theorie noch nicht als bewiesen angesehen werden könne. Ohne auf die Details eingehen zu wollen, die den Lesern dieser Zeitschrift durch die eingehende Diskussion zwischen Bucherer und Bestelmeyer bekannt sind, sei doch hervorgehoben, daß eines der Argumente Bestelmeyers die geringe Anzahl der Buchererschen Versuche war. Auch eine spätere Arbeit eines Schülers von Bucherer, Wolz, vermochte Bestelmeyer nicht zu überzeugen.

Da die Entscheidung der Frage von fundamentaler Bedeutung ist, erschien es notwendig, die Versuche zu wiederholen. Bucherer stellte dem Verfasser in liberalster Weise seine sämtlichen Apparate zur Verfügung, damit an denselben Erfahrungen für etwaige Abänderungen und Verbesserungen gemacht werden könnten. Die Versuche selbst wurden von Herrn Günther Neumann im Physikalischen Institut der Universität Breslau unter meiner Leitung vorgenommen. Die Methode war die der gekreuzten Felder, die auch Bestelmeyer, Bucherer und

Wolz benutzt hatten; von den Buchererschen Apparaten wurden alle wesentlichen Teile (Kondensator, Solenoid, Standardspule usw.) neu hergestellt. Die Details der Untersuchung werden in der ausführlichen Arbeit des Herrn Günther Neumann mitgeteilt werden, zugleich mit ausführlichen Protokollen aller gemachten Aufnahmen. Es sei hier nur bemerkt, daß unser Resultat sich auf 26 Aufnahmen stützt, die das Geschwindigkeitsintervall von 0,4 bis 0,8 der Lichtgeschwindigkeit umfassen. Es sind natürlich erheblich mehr Aufnahmen gemacht worden, zum Teil zur ersten Einübung, zur günstigsten Ausprobierung der Felder, der Auswahl der Belichtungszeit usw.; ferner ging eine Reihe von Aufnahmen verloren durch kleine Versehen (Aussetzen der Quecksilberluftpumpe, falsche Anlegung der Felder) und mehrere Aufnahmen auch durch Durchschlagen des Solenoides; über alle diese Umstände wird in der ausführlichen Publikation des Herrn Neumann Rechenschaft abgelegt werden.

Aus den angelegten Feldern und den Apparatkonstanten ergibt sich bekanntlich bei dieser Methode die Geschwindigkeit und die zugehörige spezifische Ladung des Elektrons. Die so erhaltenen Werte von $\frac{e}{m}$ wurden nun einmal nach der Lorentz-Einsteinschen, einmal nach der Abrahamschen Theorie umgerechnet auf den Wert $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ für kleine Geschwindigkeiten. Diejenige Theorie ist die richtige, für die sich $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ als konstant ergibt. Unsere Resultate sind in nachstehender Figur niedergelegt.



Es geht aus ihnen, wie wir glauben, schlagend hervor, daß im Intervall von 0,4 bis 0,7 die Lorentz-Einsteinsche Theorie mit einer Genauigkeit von 1,5 Promille bestätigt wird; im Intervall von 0,7 bis 0,8 sind wegen der größeren experimentellen Schwierigkeiten die Versuchsfehler größer. Wir beabsichtigen dieses Intervall einer besonderen Untersuchung zu unterziehen, sobald wir in den Besitz eines geeigneten Radiumpräparats gelangt sind. Die nach der Abrahamschen Theorie berechneten Werte von $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ zeigen systematische Abweichungen von der Konstanz, die bei der Geschwindigkeit 0,8 bis zu rd. 8 Proz. ansteigen. Dieselbe erscheint uns endgültig widerlegt. In der Figur sind die auch von Bucherer beobachteten Punkte eingetragen, man erkennt, daß sie mit unseren Werten vollkommen zusammenfallen, so daß wir schließen, daß die von Bestelmeyer gemachten Einwände tatsächlich bei den Buchererschen Versuchen keine Rolle gespielt haben. Daß auch bei uns das Resultat namentlich nicht durch kompensierte Strahlen gefälscht worden ist, geht deutlich hervor aus einem Vergleich des von uns gefundenen Mittelwerts von $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ mit dem von anderen Beobachtern nach anderen Methoden gefundenen Werten. Wenn unseren sämtlichen 26 Aufnahmen das gleiche Gewicht erteilt wird, so erhalten wir für die spezifische Ladung des Elektrons bei kleinen Geschwindigkeiten:

$$\left(\frac{e}{m}\right)_0 = 1,767 \cdot 10^7 \text{ E.M.E.}$$

Ziehen wir dagegen unsere Aufnahmen mit verschiedenem Gewicht heran, worüber die Belege in der ausführlichen Publikation zu finden sein werden, so erhalten wir den Wert:

$$\left(\frac{e}{m}\right)_0 = 1,765 \cdot 10^7 \text{ E.M.E.}$$

Zum Vergleiche diene die folgende Tabelle:

J. Malassez [1]) . .	1911	Kath.-Strahlen	Magn.Abl. u. El.Sp.	1,769
A. Bestelmeyer [2])	1911	Oxydkathode	„ „ „ „ „	1,766
Alberti I [3])	1912	Photoelektrode	„ „ „ „ „	1,756
„ II	1912	„	„ „ „ „ „	1,766
G. Neumann .	1913	Radiumstrahlen	Magn. u. el. Abl.	1,765

1) Ann. de Chim. et Phys. **23**, 231 und 397, 1911.
2) Ann. d. Phys. **35**, 909, 1911.
3) Ann. d. Phys. **39**, 1133, 1912; der unter I angegebene Wert ist mit den von Alberti selbst ermittelten Apparatkonstanten berechnet, der unter II mit den Konstanten, die von der Phys.-Techn. Reichsanstalt für Albertis Apparate erhalten worden waren.

Clemens Schaefer (Breslau), Über ein zweidimensionales Dispersions- und Absorptionsproblem (nach gemeinschaftlichen Untersuchungen mit Frl. H. Stallwitz).

Das Problem der Beugung elektrischer Wellen an einem Zylinder ist bereits vollkommen

gelöst, und durch experimentelle Untersuchungen von F. Großmann und dem Verfasser ist die Theorie weitgehend bestätigt worden. Die noch vorhandenen kleinen Abweichungen habe ich s. Zt. auf den Umstand geschoben, daß in der Theorie ungedämpfte Wellen vorausgesetzt werden, während im Experiment nur gedämpfte Hertzsche Wellen zur Verfügung standen. Diese Vermutung ist durch eine soeben abgeschlossene Untersuchung des Herrn Kobayashi, die auf meine Veranlassung vorgenommen wurde, vollkommen bestätigt worden, so daß die Theorie der Beugung an einem Zylinder auch experimentell als vollkommen bestätigt angenommen werden kann.

Das im folgenden behandelte Problem ist folgendes: in ein homogenes Medium sind parallel einer ausgezeichneten Richtung Zylinder aus beliebigem Material eingelagert und zwar derart, daß ihre Abstände klein gegen die Wellenlänge der sich in dem Medium fortpflanzenden Welle sind; außerdem ist der Radius der Zylinder klein gegen ihren Abstand angenommen. Verlangt wird, den Brechungsexponenten und Extinktionskoeffizienten zu bestimmen und zwar sowohl wenn die elektrische Kraft parallel als auch senkrecht zu den Zylinderachsen ist.

Dieses Problem steht offenbar im nahen Zusammenhange mit den Erscheinungen, die die Gitter zeigen, und die zum großen Teil, namentlich was die Materialeinflüsse angeht, noch ungeklärt sind.

Die Resultate dieser Untersuchung sind mitgeteilt in den Sitzungsberichten der Kgl. preußischen Akademie der Wissenschaften vom 17. Juli 1913, weshalb sich ein genaueres Eingehen darauf erübrigt. Es sei nur erwähnt, daß als Spezialfälle unserer Formeln sich ergeben: 1. die Wienerschen Formeln der sogenannten Stäbchendoppelbrechung; 2. ein vollständiges Analogon zur Rayleighschen Theorie des Himmelsblaus. Außerdem wurden eine Reihe numerischer Beispiele ausgerechnet, die sich zur experimentellen Prüfung eignen.

Durch die Ergebnisse hoffen wir unter anderem die Braunschen Versuche über den Hertzschen Gitterversuch im sichtbaren Gebiet klären zu können; nach einer Mitteilung von Herrn Braun, dem wir unsere Resultate mitgeteilt hatten, scheint in der Tat gute Übereinstimmung mit den Experimenten vorhanden zu sein. Auch läßt sich vielleicht auf diese Weise die starke Doppelbrechung der flüssigen Kristalle verstehen.

Diskussion.

Rubens: Von den Inversionspunkten, welche wir im Jahre 1893 im kurzwelligen ultraroten Spektrum beobachtet haben, nahmen wir nach unseren Versuchsergebnissen an, daß sie für jedes Gittermaterial an einer bestimmten Stelle des Spektrums auftreten, und daß diese charakteristische Wellenlänge von der Konstanten und Neigung der Gitter unabhängig ist. Das ist wohl auch in diesem Spektralgebiet angenähert richtig. Nach Versuchen, welche in den letzten Monaten in dem Berliner Physikalischen Institut mit Wärmestrahlen von großer Wellenlänge ausgeführt worden sind, ergaben sich derartige Inversionspunkte nicht, wenn man mit Wellen von ca. 100 μ und groben Gittern arbeitet, deren Dimensionen zu der Wellenlänge in demselben Verhältnis stehen, wie dies bei unseren früheren Versuchen der Fall war.

Daß man die Inversionspunkte im kurzwelligen Ultrarot erhält, daß sie aber im langwelligen Spektrum unter sonst gleichen Bedingungen nicht auftreten, deutet darauf hin, daß bei dem Zustandekommen dieser Inversionspunkte die intramolekularen elektrischen Eigenfrequenzen der Metalle wesentlich mitwirken. Der Einfluß dieser Eigenfrequenzen nimmt bekanntlich mit wachsender Wellenlänge stark ab und für sehr lange Wellen kann man mit der alten Maxwellschen Theorie rechnen, welche die Metalle als Kontinua annimmt.

Vortragender: Ich kann das nur bestätigen. Die älteren Versuche von Dubois und Rubens liegen sehr weit zurück. Anfangs dachte ich, es könnten bei ihnen Beobachtungsfehler vorliegen; ich habe die Versuche daher wiederholt zusammen mit Herrn Dr. Hans Schulz gemacht, und wir haben genau dasselbe erhalten. Ich glaube, im Lichte der Beugungstheorie ist das so aufzufassen, daß die Verschiebung des Inversionspunktes nicht so groß ist, daß man sie merken kann. Die Lage des Inversionspunktes ist eine Funktion von ϱ/λ und λ, und man muß wohl annehmen, daß sie nur sehr schwach abhängt von ϱ/λ, so daß sie durch schwache Veränderungen von ϱ/λ nicht geändert wird. Ich glaube, darin werden Sie auch wesentlich meiner Überzeugung sein. (Rubens: Jawohl.) Übrigens bezieht sich das alles auf metallische Gitter.

K. F. Herzfeld (Wien), Über die Zahl der freien Elektronen in Metallen.

Die Zahl der freien, für die Elektrizitätsleitung in Betracht kommenden Elektronen in Metallen wurde bisher nach verschiedenen Methoden geschätzt, die ungefähr dieselbe Größenordnung, etwa $^1/_3$ der Atomzahl, ergaben. Aus der Leitfähigkeit kann man (unter Annahme

der Größe der Elektronenenergie) das Produkt von Elektronenzahl und Weglänge gewinnen, dann die Weglänge aus den Molekülgrößen schätzen und daraus die Elektronenzahl n pro cm^3 berechnen. Man kann auch die Größenordnung der Weglänge nach Reinganum, Thomson und Koenigsberger[1]) aus der Wellenlänge gewinnen, bei der die Maxwellsche Beziehung für das Reflexionsvermögen zu gelten aufhört. Dann wurde n aus dem Halleffekt und aus der Metalloptik bestimmt, ferner aus den Experimenten von Richardson über den Strom, der von glühenden Metallen ausgeht[2]). Man muß zugeben, daß die übereinstimmenden Resultate dieser fünf Methoden ein starkes Argument für ihre Richtigkeit sind. Dagegen spricht jedoch, daß man bei mittleren und tiefen Temperaturen nichts von einer spezifischen Wärme der Elektronen merkt, die bei obigen Zahlen und einer Elektronenergie $\sim kT$ (bei mittleren T) etwa 1 betragen würde, während tatsächlich sich kein merklicher Unterschied zwischen Leitern und Nichtleitern zeigt, beide gleich gut der Debyeschen Formel gehorchen. Nimmt man aber die Elektronenenergie klein gegen kT oder temperaturunabhängig[3]), dann kann man das Wiedemann-Franzsche Gesetz nicht erklären, das doch eines der schönsten Resultate der Elektronentheorie ist. Diese Widersprüche sind für die Elektronentheorie sehr unangenehm. Betrachtet man nun die oben angeführten fünf Rechenmethoden, so sieht man, daß sie alle nicht zwingend sind. Die Schätzung der freien Weglänge aus Molekülgrößen ist zwar plausibel, aber solange man über die Art der „Zusammenstöße“ nichts weiß, recht unsicher, denn es hätte wohl niemand die vorhandene große Temperaturabhängigkeit erwartet. Beim Halleffekt weiß man, daß noch andere Umstände (etwa innere Magnetfelder) mitspielen müssen, die die zur Berechnung dienende Formel noch sehr ändern können; ebenso kann man gar nichts über die Modifikationen vermuten, die etwa die Quantentheorie an der Konstantendeutung in den Dispersionsformeln hervorbringt. Die Richardsonschen Experimente sind erstens bei hohen Temperaturen gemacht, wo sie vielleicht tatsächlich die richtige Elektronenzahl geben, zweitens aber beschäftigen sie sich mit Oberflächenvorgängen, was stets eine gewisse Komplikation bedeutet.

1) M. Reinganum, Ann. d. Phys. **16**, 958, 1905; J. J. Thomson, Corpuscular theory of matter, London 1907, S. 84; J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **35**, 38, 1911.

2) Diese Experimente geben allerdings manchmal kleinere Werte.

3) W. Wien, Berl. Ber. 184, 1913.

Am einwandfreiesten scheint mir noch die zweite Methode, aber auch hier könnten sich verschiedene Effekte kompensieren, so daß die Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung nicht früher aufhört.

Ich habe nun versucht, n theoretisch auf eine Weise zu berechnen[1]), die allerdings auch nicht ganz zwingend ist.

Bekanntlich läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes eines festen Körpers thermodynamisch berechnen, wenn man die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und die Differenz der spezifischen Wärmen von Gas und festem Körper kennt. Zur Berechnung des Absolutwertes braucht man aber noch die Entropiekonstante des Gases, wobei als Nullpunkt willkürlich die Entropie des festen Körpers für $T = 0$ gewählt ist (es tritt nur die Entropiedifferenz von festem Körper und Gas auf). Diese Entropiekonstante haben nun Sackur[2]) und Tetrode[3]) durch Anwendung eines Quantenansatzes auf das Gas berechnet. Ganz kürzlich hat O. Stern[4]) dieselbe Entropiekonstante ohne Quantentheorie gefunden, indem er bei so hohen Temperaturen, daß merklich die klassische Mechanik gilt, auf den Verdampfungsvorgang ein ungemein plausibles kinetisches Bild anwandte und außerdem die experimentell bekannte Entropie des festen Körpers benützte. Auf alle diese Weisen findet man

$$S_{0g} = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3},$$

m ist das Gewicht eines Gasmoleküls.

Die Entropie des Gases ist dann gleich[5])

$$S_g = \frac{5}{2} R \ln T + S_{0g} - R \ln p + R \ln R,$$

für so hohe Temperaturen, daß sich das Gas in kinetischer Beziehung klassisch verhält.

Setzt man die Entropieänderung gleich der zugeführten Wärme, dividiert durch die Temperatur, so ist

$$S_g - S_f = \frac{L}{T}.$$

L ist die Verdampfungswärme. Ihr Wert beim absoluten Nullpunkt sei L_0. Es ist

$$L = L_0 + \int_0^T c_g\, dT - \int_0^T c_f\, dT + RT = L_0 + \frac{5}{2} RT - \int_0^T c_f\, dT; \quad \left[S_f = \int_0^T \frac{c_f}{T}\, dT. \right]$$

1) vergl. W. Keesom, diese Zeitschr. **14**, 670, 1913.

2) A. Sackur, Nernst-Festschrift S. 405, 1912; Ann. d. Phys. **40**, 67, 1913; s. a. Jahresber. d. Schles. Ges. 1913.

3) H. Tetrode, Ann. d. Phys. **38**, 434; **39**, 255, 1912.

4) O. Stern, diese Zeitschr. **14**, 629, 1913.

5) Vgl. z. B. O. Stern, l. c. Formel 1.

Also

$$\frac{5}{2} R \ln T + S_{0g} - R \ln p + R \ln R -$$

$$\int_0^T \frac{c_f}{T} d\,T + \frac{1}{T}\int_0^T c_f d\,T = \frac{L_0}{T} + \frac{5}{2} R.$$

Setzt man hier die Werte ein, die Temperaturen entsprechen, bei denen der Körper die spezifische Wärme $3R$ hat, so erhält man eine Formel für p, die experimentell sehr gut stimmt. Wir gehen nun zu so tiefen Temperaturen, daß zwar das Gas der klassischen Mechanik noch gehorcht, die spezifische Wärme des festen Körpers aber schon unmerkbar klein wird. Dann ist:

$$p = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} R T^{5/2} e^{-\frac{L_0}{RT}}.$$

Herr Dr. Stern hat nun bei Gelegenheit eines Gespräches über Gasdissoziation die Ansicht ausgesprochen, die Formel für S_{0g} könnte auch für ein „Elektronengas" gelten, wenn man nur das zugehörige m anwende. Das brachte mich auf den Gedanken, die Formel auf die freien Elektronen im Metall anzuwenden. Wir können ja den Vorgang der Abdissoziation freier Elektronen einfach als Verdampfen der im Molekül festgebundenen Elektronen in die Zwischenräume zwischen den Molekülen auffassen. Ist ferner das freie Volumen im cm³ V_0, die Zahl der freien Elektronen pro 1 cm³ Metall n, so gilt

$$p V_0 = n k T,$$

$$n = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} V_0 T^{3/2} e^{-\frac{L_0}{RT}}.$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß, falls n nicht klein gegen die Atomzahl pro cm³ ist, hierzu noch ein Faktor < 1 kommt, da eben dann einzelne Moleküle ihr Elektron nicht enthalten. Enthält ein Molekül nicht ein, sondern a gebundene Elektronen mit annähernd der gleichen Dissoziationswärme, so wird n a mal so groß. Daß die spezifische Wärme der gebundenen Elektronen bei nicht zu hohen T 0 ist, weiß man experimentell. Doch selbst die spezifische Wärme 1 gäbe nur eine Erhöhung von n um etwa 20 Proz. Die freien Elektronen haben bei Zimmertemperatur zwar nicht genau die mittlere Energie $^3/_2 RT$, aber wenigstens angenähert.

Zur Ausrechnung der Formel wurde gesetzt:

$$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Grad}}, \quad h = 6{,}548 \cdot 10^{-27} \frac{\text{erg}}{\text{sec}},$$

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{Grad}},$$

$$\left(\frac{e}{m}\right)_{\text{Elektronen}} = 1{,}77 \cdot 10^7,$$

$$\left(\frac{e}{m}\right)_{\text{Wasserstoff}} = 9654.$$

So erhält man für

$$n = 2{,}3 \cdot 10^{15} a V_0 T^{3/2} e^{-\frac{L_0}{RT}},$$

für

$$T = 273, \quad n = 1{,}04 \cdot 10^{19} a V_0 e^{-\frac{L_0}{RT}}.$$

L_0 kennt man aus den thermoelektrischen Effekten, danach ist $e^{-\frac{L_0}{RT}}$ von 1 nicht sehr verschieden; nimmt man diese Werte nicht an, so ist jedenfalls $1{,}04 \cdot 10^{19}\, a V_0$ eine obere Grenze.

V_0 wird von der Größenordnung eins, a nicht sehr viel größer, wahrscheinlich nicht viel größer als 10 sein. Es wäre also n jedenfalls nicht viel größer als 10^{20}. Da aber zum Beispiel bei Pt die Atomzahl im cm³ $\sim 6 \cdot 10^{22}$ beträgt, also $n \sim \frac{1}{600}$ der Atomzahl ist, ist es klar, daß bei Zimmertemperatur die freien Elektronen nichts beitragen. Wie stark die Zahl bei sehr tiefen Temperaturen abnimmt, darüber kann die Formel nichts aussagen, da dann das Verhalten der Elektronen nicht mehr der klassischen Mechanik folgt. Doch nimmt dann die spezifische Wärme der freien Elektronen selbst ab. Die hier gefundene geringe Zahl würde also die anfangs erwähnte Schwierigkeit beheben. Allerdings ist die Anwendung der Entropiekonstantenformel hier nicht vollkommen zwingend. Hier können nur direkte Experimente entscheiden.

Diskussion.

Riecke: Ich möchte nur zum ersten Punkte eine kleine Bemerkung machen. Sie haben gesagt, daß berechnet werden kann aus der elektrischen Leitfähigkeit das Produkt $N \cdot l$ der Elektronendichte N und der Weglänge l. Es ist ja klar, daß die elektrische Leitfähigkeit proportional der Elektronendichte ist und außerdem proportional den durch die elektrischen Kräfte erzeugten Verschiebungen, diese aber sind um so größer, je größer die Weglänge ist, also muß das Produkt $N \cdot l$ in der elektrischen Leitfähigkeit stecken. Man kann nun dieses Produkt ausrechnen. Es bestanden früher darüber Differenzen zwischen der Lorentzschen Theorie und meiner, und zwischen den Theorien von Lorentz und Drude. Lorentz und ich gingen davon aus, daß bei der Berechnung

der Weglänge nur zu berücksichtigen sind die Stöße der Elektronen gegen die Metallatome. Drude dagegen nahm an, daß nur die Stöße der Elektronen unter sich zu berücksichtigen seien. Das ist wenig wahrscheinlich. Die Differenz zwischen Lorentz und mir erklärt sich daraus, daß ich ausgegangen bin von den mittleren Geschwindigkeiten der Elektronen und nicht das Maxwellsche Verteilungsgesetz benutzte. Tut man dieses, so wird meine Theorie vollkommen identisch mit der von Lorentz bis in die kleinsten Einzelheiten hinein. Ich glaube nun, daß diese gemeinsame Theorie von Lorentz und mir benutzt werden muß, um die numerischen Werte auszurechnen, und daß sie genau das Produkt $N \cdot l$ ergibt. Nun kann man fragen, was ist damit anzufangen. Bisher wird so operiert: Zur Berechnung von l benutzt man die Clausiussche Formel. Die damit berechneten Werte von N sind zu groß. Man kann nun sagen, die Anwendung der Clausiusschen Formel ist nicht von vornherein gerechtfertigt, denn es handelt sich um Elektronen und die verhalten sich anders als Gasmoleküle. Es liegt nun nahe, nicht l, sondern N zu berechnen, und zwar ausgehend von den spezifischen Wärmen, von den Abweichungen der Atomwärmen vom Gesetz von Dulong und Petit. Berechnet man in dieser Weise N, dann wird man aus dem bekannten Wert des Produktes $N \cdot l$ den Wert l berechnen können. Tut man dies, so bekommt man für die Weglänge l Werte, die im Mittel etwa zehnmal größer sind als die Werte, die nach der Clausiusschen Formel berechnet werden. Das würde also heißen, daß die Elektronen nicht bei jedem Zusammenstoß mit einem Metallatom aufgehalten werden, sondern daß sie durch eine größere Reihe hindurchfallen und dann erst reflektiert werden, oder man kann sagen, es kommen für die Weglängen der Elektronen nicht die gewöhnlichen Durchmesser der Metallatome in Betracht, sondern sie besitzen einen undurchdringlichen Kern und eine Hülle, die beim Zusammenstoß nicht in Betracht kommt. Das ist Sache der Auffassung. Ich wollte nur hervorheben, daß man auch auf anderem Wege zu ähnlichen Resultaten kommen kann wie der Vortragende.

Rubens: Ich möchte hinzufügen, daß von J. Patterson in Cambridge im Jahre 1902 Versuche gemacht worden sind, um die mittlere freie Weglänge der Elektronen aus dem Widerstand sehr dünner Metallschichten direkt zu messen. Man kann diese Schichten ja so dünn herstellen, daß ihre Dicke weit geringer wird als die mittlere Weglänge. Dann nimmt das spezifische Leitvermögen außerordentlich stark ab. Ich glaube mich zu erinnern, daß die Versuche von Patterson eine mittlere freie Weglänge ergeben haben, aus welcher geschlossen werden muß, daß die Zahl der freien Elektronen und diejenige der Metallatome von derselben Größenordnung ist.

Vortragender: Ich glaube, auch Baedeker hat Versuche angestellt, und es hat sich da eine Abhängigkeit von der Dicke ergeben.[1])

1) Anm. bei der Korrektur: Nach Baedeker (Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Vieweg 1911) beginnt bei Patterson die Widerstandsänderung bei 50—100 $\mu\mu$ Dicke, doch schätzt er diese nur aus der Zerstäubungszeit seiner Spiegel, auch stimmt der Grenzwert bei dicken Schichten nicht mit dem gewöhnlichen überein. Bei den Versuchen von Baedeker an CuS beginnt die Änderung bei 400—500 $\mu\mu = 4 - 5 \cdot 10^{-5}$ cm, was in der Größenordnung mit meinen Zahlen recht gut übereinstimmt.

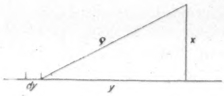
L. Flamm (Wien), Die Messung radioaktiver Substanzen im Schutzringplattenkondensator.

Der Schutzringplattenkondensator gibt für homogene Schichten α-strahlender Substanz genau die gleiche Sättigungsstromdichte wie der unendlich ausgebreitete Parallelplattenkondensator, der für die theoretische Behandlung am geeignetsten ist. Darum haben Prof. H. Mache und ich den Schutzringplattenkondensator für radioaktive Messungen auszubilden gesucht, worüber ich berichten will.

Die Theorie läßt sich ganz allgemein entwickeln. Es sei

$$z = f(\varrho)$$

die Gleichung der Braggschen Ionisationskurve, unter ϱ der Abstand vom α-Strahler verstanden. $f(\varrho)$ ist für $\varrho > r$, die Reichweite, gleich Null.



Auf der einen Kondensatorplatte sitze ein homogener, unendlich dünner α-strahlender Belag. Die Ionisierungsstärke in der Distanz x von der aktiven Schicht ergibt sich zu

$$s = \int_0^{\sqrt{r^2 - x^2}} \frac{k}{2\pi} f(\varrho) \frac{2\pi y \, dy}{\varrho^2},$$

worin $\frac{k}{2\pi}$ eine der radioaktiven Substanzmenge

proportionale Konstante bedeutet. Wegen $y\,dy = \varrho\,d\varrho$ hat man schließlich

$$s = \int_x^r \frac{1}{\varrho} k f(\varrho)\,d\varrho.$$

Der Sättigungsstrom pro cm^2 ergibt sich für die Plattendistanz x zu

$$i = \int_0^x s(x)\,dx = \int_0^x k f(\varrho)\,d\varrho + x \int_x^r \frac{1}{\varrho} k f(\varrho)\,d\varrho,$$

was sich für $x \geqq r$ auf

$$\operatorname{Max} i = \int_0^r k f(\varrho)\,d\varrho$$

reduziert.

Erfüllt der α-Strahler homogen den Raum zwischen den beiden Platten als Emanation, so kann man sich die Wirkung durch eine Mannigfaltigkeit solcher unendlich dünner Schichten hervorgebracht denken und hat zu bilden

$$J(x) = \int_0^x i(x)\,dx.$$

Doch wirken die Schichten auch nach unten, und will man auch die gleiche Substanzmenge zwischen den Platten wie oben beim unendlich dünnen Belag, so erhält man für den Sättigungsstrom der Emanation

$$j = \frac{2}{x} J = 2\int_0^x k f(\varrho)\,d\varrho - \frac{1}{x}\int_0^x \varrho k f(\varrho)\,d\varrho + $$
$$+ x \int_x^r \frac{1}{\varrho} k f(\varrho)\,d\varrho,$$

was sich für $x \geqq r$ auf

$$j = 2\int_0^r k f(\varrho)\,d\varrho - \frac{1}{x}\int_0^r \varrho k f(\varrho)\,d\varrho$$

reduziert.

Wenn über dem unendlich dünnen radioaktiven Belag eine absorbierende Schicht von der Dicke a, in Luftäquivalenten gemessen, gelagert ist, so erhält man für den Sättigungsstrom

$$i_a = i(x + a) - i(a),$$

worin x die Breite des wirklichen Luftraumes zwischen den Platten bedeutet.

Hat der radioaktive Belag dagegen eine endliche Dicke h, gleichfalls in Luftäquivalenten gemessen, so findet man für den Sättigungsstrom

$$i_h = \frac{1}{h}\int_0^h [i(x+a) - i(a)]\,da =$$
$$= \frac{1}{h}[J(x+h) - J(x) - J(h)].$$

Bei ganz dicken Schichten tragen Tiefen $a \geqq r$ nichts mehr zum Sättigungsstrom bei und man erhält für $h = r$ den Strom

$$i_r = \frac{1}{r}\left[x \int_0^r k f(\varrho)\,d\varrho - J(x)\right].$$

Man kann nach Geiger

$$f(\varrho) = \frac{1}{(r-\varrho)^{1/3}}$$

für $\varrho \leqq r$ setzen, was auf lauter geschlossen integrierbare Ausdrücke führt und auf Formeln, die bloß von $\frac{x}{r}$ abhängen. Man kann so für das Verhältnis Plattendistanz durch Reichweite für alle Reichweiten gültige Stromtabellen berechnen. Über die noch willkürliche Konstante k sei so verfügt, daß

$$\operatorname{Max} i = \int_0^r k f(\varrho)\,d\varrho = 1$$

wird, mithin ist

$$k = \frac{2}{3} r^{-\frac{2}{3}}.$$

Die Formeln bekommen dann die folgende Gestalt:

$$x s = \frac{x}{r}\left[\frac{1}{3}\ln\frac{x}{r} - \ln\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{r}}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{2}{3}\sqrt{3}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\sqrt{3}}\,\frac{1 - \sqrt[3]{1-\frac{x}{r}}}{1 + \sqrt[3]{1 - \frac{x}{r}}} - \frac{\pi}{6}\right)\right]$$

$$i = 1 - \left(1 - \frac{x}{r}\right)^{2/3} + x s$$

$$\frac{1}{r} J = \frac{1}{2}\frac{x}{r} i + \frac{1}{5}\frac{x}{r} - \frac{3}{10}\left(1 - \frac{x}{r}\right)\left[1 - \left(1 - \frac{x}{r}\right)^{2/3}\right]$$

$$j = 2\cdot\frac{1}{r}J : \frac{x}{r} \qquad \frac{x}{r} \leqq 1$$
$$= 2\left(1 - \frac{3}{10}\frac{r}{x}\right) \qquad \frac{x}{r} \geqq 1$$

$$i_r = \frac{x}{r} - \frac{1}{r} J.$$

Der Quotient $\frac{xs}{i}$ ist für Korrekturen von i betreffs Druck und Temperatur von Bedeutung. Denn ändert sich die Luftdichte zu

$$\sigma' = \sigma(1 + \varepsilon),$$

so ändert sich auch die Reichweite zu

$$r' = r(1 - \varepsilon).$$

Der Sättigungsstrom ändert sich dabei genau so, als wäre die Reichweite die gleiche geblieben

und die Plattendistanz hätte sich um $\delta x = \varepsilon x$ vergrößert. Man hat somit

$$i' = i + \varepsilon x \frac{di}{dx} = i\left(1 + \varepsilon \frac{x \frac{di}{dx}}{i}\right),$$

worin für die unendlich dünne Schicht weiter $\frac{di}{dx} = s$ einzusetzen ist.

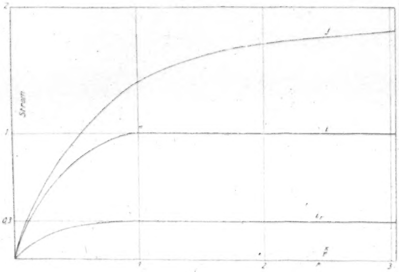
Die abgeleiteten Formeln gelten, abgesehen von denen für die Emanation, auch für Messungen im gewöhnlichen Kreisplattenkondensator mit bloß im Zentrum aufgelagerter aktiver Schicht.

In Tabelle I sind die Werte von i, $\frac{xs}{i}$, $\frac{i_r}{\mathrm{Max}\, i_r}$ und $\frac{j}{\mathrm{Max}\, j}$ für eine Reihe von Werten

Tabelle I.

$\frac{x}{r}$	i	$\frac{xs}{i}$	$\frac{10}{3} i_r$	$\frac{1}{2} j$
0,05	0,1576	0,7867	0,1521	0,0872
0,10	0,2684	0,7473	0,2830	0,1511
0,15	0,3612	0,7157	0,3970	0,2061
0,20	0,4421	0,6873	0,4966	0,2552
0,30	0,5782	0,6340	0,6590	0,3410
0,50	0,7797	0,5254	0,8686	0,4788
0,75	0,9363	0,3558	0,9805	0,6078
1	1	0	1	0,7
1,5				0,8
2				0,85
3				0,9
∞				1

$\frac{x}{r}$ gerechnet. Das Diagramm gibt den graphischen Verlauf der Kurven i, i_r und j.



Die Hauptbedeutung der Formeln liegt darin, daß sie die Mittel bieten, Emanationsmessungen vorzunehmen, bei denen man in exakterer Weise als bisher von der Absorption der Wände extrapolieren kann. Professor Mache und ich hoffen so einen Apparat zu schaffen, der ohne den Besitz von fraglichen Radiumnormallösungen es gestattet, genaue quantitative Emanationsmessungen vorzunehmen und darauf auch ohne ein Standardpräparat exakte Radiumgehaltsbestimmungen zu gründen. Der von uns verwendete Meßapparat ist eigentlich ein Trommelkondensator, da der Schutzringplattenkondensator noch mit einem auf halbes Potential aufgeladenen Schutzzylinder mit möglichst geringem Zwischenraum umgeben ist, wodurch man ein wohldefiniertes, symmetrisches Feld erreicht. Die ersten Messungen[1]) haben ergeben, daß den Anforderungen, welche an die Präzision des Apparats zu stellen sind, noch nicht Genüge geleistet war, so daß wir an die Konstruktion eines neuen sorgfältigst konstruierten Apparats schritten, mit dem demnächst neue Messungen gemacht werden sollen.

Da man es bei den Emanationsmessungen wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von aktivem Belag mit ziemlich verwickelten Verhältnissen zu tun hat, haben wir inzwischen Kontrollversuche mit einer einzigen α-strahlenden Substanz angestellt[2]). Die Hochspannungsplatte des sorgfältigst ausgeführten Schutzringplattenkondensators wurde homogen mit Polonium überdeckt und der Sättigungsstrom für verschiedene Plattendistanzen gemessen. Tabelle II

Tabelle II.

x cm	Gemessener Strom	Gerechneter Strom	Gemessen durch gerechnet	$\frac{x}{r}$	$\eta = 0{,}016$
0,15	0,1230	0,1371	0,897	0,04	0,898
0,20	0,1571	0,1719	0,914	0,06	0,922
0,30	0,2218	0,2350	0,944	0,08	0,947
0,50	0,3344	0,3432	0,975	0,14	0,969
0,75	0,4483	0,4563	0,982	0,21	0,981
1,00	0,5444	0,5524	0,985	0,28	0,987
2,00	0,8195	0,8250	0,993	0,56	0,997
4,00	1	1	1	>1	1

bringt in der zweiten Spalte das Resultat der Messungen auf 22,5° C und 760 mm Druck reduziert, und zwar den jeweiligen Sättigungsstrom in Bruchteilen des maximalen bei 4 cm. Die in die Geigersche Formel einzusetzende mittlere Reichweite ist bei 22,5° C gleich der maximalen bei 0° C

$$r = 3{,}58 \text{ cm},$$

1) Wiener Berichte, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung 13 und 38. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator von L. Flamm und H. Mache. 1912 und 1913.

2) Wiener Berichte, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung 54. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator von L. Flamm und H. Mache (3. Mitteilung). 1913.

womit die Ströme der dritten Spalte nach der Formel für i gerechnet sind. Die Quotienten aus dem beobachteten und dem berechneten Strom, welche die vierte Spalte bringt, sind aber nicht konstant, sondern zeigen einen ausgeprägten Gang.

Es soll nun berechnet werden, welche Quotienten man erhalten müßte, wenn eine absorbierende Schicht überlagert wäre, und zweitens, wenn der Belag eine endliche Dicke hätte, was die anfangs gegebenen Formeln gestatten. Für den Fall der absorbierenden Schicht gibt Tabelle III

Tabelle III.

$\frac{x}{r}$	$\frac{a}{r}=0{,}01$	$\frac{a}{r}=0{,}02$	$\frac{a}{r}=0{,}03$	$\frac{a}{r}=0{,}04$	lim $\frac{a}{r}=1$
0,05	0,924	0,888	0,865	0,847	6,345
0,10	0,956	0,934	0,919	0,909	3,725
0,15	0,971	0,956	0,947	0,940	2,768
0,20	0,980	0,970	0,963	0,959	2,262
0,30	0,990	0,985	0,983	0,983	1,729
0,50	0,998	0,999	1,001	1,003	1,283
0,75	1,002	1,004	1,007	1,010	1,068
1	1	1	1	1	1

die analogen Quotienten $\frac{1}{i}\frac{i_a}{\text{Max}\, i_a}$ und der Grenzfall in der letzten Spalte ist einfach $\frac{1}{i}$. Tabelle IV gibt die Quotienten $\frac{1}{i}\frac{i_h}{\text{Max}\, i_h}$ für eine endliche

Tabelle IV.

$\frac{x}{r}$	$\frac{h}{r}=0{,}01$	$\frac{h}{r}=0{,}02$	$\frac{h}{r}=0{,}03$	$\frac{h}{r}=0{,}04$	$\frac{h}{r}=1$
0,05	0,954	0,930	0,913	0,899	0,965
0,10	0,974	0,960	0,949	0,941	1,054
0,15	0,983	0,973	0,966	0,961	1,099
0,20	0,988	9,981	0,977	0,973	1,123
0,30	0,994	0,991	0,989	0,987	1,140
0,50	0,999	0,999	0,999	1,000	1,114
0,75	1,001	1,002	1,003	1,004	1,047
1	1	1	1	1	1

Dicke des Belags. Es ist aber auch denkbar, daß die natürlichen Unebenheiten der aktivierten Platte durch Absorption der fast streifenden α-Partikel einen konstanten Stromverlust η hervorrufen. Die für diese rechnerisch einfachste Annahme gebildeten Quotienten $\frac{1}{i}\frac{i-\eta}{1-\eta}$ enthält Tabelle V. Wie der Vergleich vermittelst der in der fünften Spalte von Tabelle II gegebenen Werte von $\frac{x}{r}$ lehrt, passen die Quotienten der vierten Spalte am besten zu Tabelle V, und zwar für ein $\eta = 0{,}016$. Die mit diesem Werte von η gerechneten Quotienten $\frac{1}{i}\frac{i-\eta}{1-\eta}$ sind in

Tabelle V.

$\frac{x}{r}$	$\eta=0{,}01$	$\eta=0{,}02$	$\eta=0{,}03$	$\eta=0{,}04$
0,05	0,946	0,891	0,835	0,777
0,10	0,972	0,944	0,916	0,886
0,15	0,982	0,964	0,945	0,926
0,20	0,987	0,974	0,961	0,947
0,30	0,993	0,985	0,977	0,970
0,50	0,997	0,994	0,991	0,988
0,75	0,999	0,999	0,998	0,997
1	1	1	1	1

der letzten Spalte von Tabelle II gegeben und stimmen sehr gut mit den Zahlen der vierten Spalte überein.

Es tritt also bei aktivierten Platten ein Stromverlust auf, der sich durch Absorption der fast streifenden α-Partikel erklären läßt, eine Erscheinung, die von Regener an einem Poloniumblech mittels der Szintillationsmethode direkt beobachtet wurde[1]). Doch ist der Gang der Zahlen der drei letzten Tabellen ziemlich ähnlich, was leicht zu verstehen ist. Denn eine gewisse Dicke des aktiven Belags wird in erster Annäherung genau so wirken, wie eine absorbierende Schicht von der halben Dicke, solange dieselbe überhaupt klein ist, und dann wird auch in beiden Fällen die Hauptwirkung in der Absorption der fast streifenden α-Partikel bestehen. Die Geigersche Formel ist eine Näherungsformel, die zur Herleitung der theoretischen Quotienten der Tabellen III, IV und V gewiß genau genug ist. Aber die Quotienten „Gemessen durch Gerechnet" könnten schon Fehler haben, die größer sind als die Gangunterschiede zwischen diesen drei Tabellen. Man müßte i nach einer genauen empirischen Braggschen Kurve vermittelst des anfangs gegebenen allgemeinen Integrals direkt bestimmen und erst damit gebildete Quotienten „Gemessen durch Gerechnet" würden eine sichere Entscheidung zulassen. Zumindestens muß man sagen, daß neben der Absorption durch die natürlichen Unebenheiten wohl auch eine absorbierende Schicht oder eine gewisse Dicke des Belags den Effekt mit veranlassen können. Gewisse Merkwürdigkeiten bei unseren Messungen sprechen sogar für die Wirksamkeit einer variablen absorbierenden Schicht, vielleicht einer Wasserhaut. Jedenfalls ist der Effekt für die Emanationsmessungen hinsichtlich des aktiven Belags von Bedeutung und darum sind auch Vorversuche mit *RaC* geplant.

1) Berliner Berichte, S. 959, 1909.

Arthur Szarvassi (Brünn), Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung.

Über den Einfluß, welchen eingeschaltete Entladestrecken auf den Stromverlauf in elektrischen Stromkreisen haben, existiert bereits eine Reihe bemerkenswerter Arbeiten. Insbesondere sind es die schönen Untersuchungen von H. Th. Simon[1]) über den elektrischen Lichtbogen, welche unsere Kenntnis dieser Erscheinung wesentlich erweitert haben.

Von diesen hat auch die elektrodynamische Theorie der Bogen- und Funkenentladung ihren Ausgang genommen, welche ich die Ehre habe hier vorzulegen.

Der Standpunkt, der hierbei eingenommen wird, ist der übliche der Theorie quasi-stationärer Ströme, bei welchem man es nur mit gewöhnlichen Differentialgleichungen nach der Zeit zu tun hat und die Eigenschaften der Funkenstrecke durch eine einzige Variable beschrieben werden. Als diese wähle ich die durch das Verhältnis von Stromstärke i zur Elektrodenspannung e definierte Leitfähigkeit der Gasstrecke

$$\sigma = \frac{i}{e}. \qquad (1)$$

Diese Theorie ist sicherlich nur die Vorläuferin einer zukünftigen exakten Behandlungsweise, welche die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes in der Entladungsstrecke mit berücksichtigen und daher mit partiellen Differentialgleichungen arbeiten wird.

Die vorliegende Theorie besteht aus dem folgenden System von Differentialgleichungen erster Ordnung nach der Zeit t als unabhängig Veränderlicher:

$$\frac{d\sigma}{dt} + a\sigma + b = cei + d_a T_a + d_k T_k, \qquad (I)$$

$$\frac{dT_a}{dt} + s_a T_a = r_a ei + h_a, \qquad (II)$$

$$\frac{dT_k}{dt} + s_k T_k = r_k ei + h_k. \qquad (III)$$

Dieses System nenne ich die „dynamische Charakteristik" der Entladungsstrecke. Die Veränderlichen T_a, T_k bedeuten die absoluten Temperaturen der Anode bzw. Kathode der Gasstrecke; alle Größen außer diesen und den Veränderlichen σ, e, i sind Konstanten; die Indizes a und k geben die Zugehörigkeit zur Anode bzw. Kathode an. Die erste Gleichung bestimmt die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit der Entladestrecke infolge der automatischen Selbstentionisierung ($-a\sigma$), der automatischen Selbstionisierung (durch Ionenstoß) ($cei - b$) und der Ionisierung von seiten der glühenden Elektroden ($d_a T_a + d_k T_k$); die beiden anderen Gleichungen geben die Temperaturänderung der Elektroden durch Wärmeleitung ($-s_a T_a + h_a$, bzw. $-s_k T_k + h_k$) und durch die Wärmeproduktion des elektrischen Stroms ($r_a ei$ bzw. $r_k ei$).

Der Unterschied zwischen Bogen- und Funkenentladung ist wohl nur ein gradueller: bei der letzteren tritt der Einfluß der Elektrodentemperatur mehr zurück, und man kann in erster Annäherung T_a und T_k konstant setzen, so daß die dynamische Charakteristik des Funkens nur in Gleichung (I) besteht.

Es sei zunächst bemerkt, daß die Gleichungen die von H. Th. Simon entdeckte Lichtbogenhysteresis richtig wiedergeben. Ferner liefern sie als Spezialfall bei konstanter Stromstärke eine statische Charakteristik des Lichtbogens von der folgenden Form:

$$e = \frac{A}{i} + \sqrt{B + \left(\frac{A}{i}\right)^2} \quad (A, B \text{ Konstanten}).$$

Dieselbe ist bei größeren Stromstärken nahezu identisch mit der bekannten Ayrtonschen Charakteristik:

$$e = C + \frac{D}{i} \quad (C, D \text{ Konstanten}),$$

unterscheidet sich aber um so mehr von letzterer, je kleiner die Stromstärke wird. Jedoch sind gerade in diesem Bereich die vorliegenden Experimente zur Entscheidung nicht genau genug.

Aus der vorliegenden Theorie habe ich bisher die folgenden Konsequenzen gezogen:

1. Ein Wechselstrom-Lichtbogen werde mit einer sinusförmigen E.M.K.

$$E = E_0 \sin \nu t$$

betrieben. Für den Stromkreis mit der Selbstinduktion p und dem Widerstand w gilt dann die Wechselstromgleichung

$$p\frac{di}{dt} + wi + e = E. \qquad (2)$$

Aus dieser in Verbindung mit dem System (I), (II), (III) der dynamischen Charakteristik folgt ein periodisches Integral — das man nach der Methode von Poincaré rechnen kann —, welches folgende Eigenschaft des Lichtbogens aufdeckt:

Sowohl in der Strom- wie in der Spannungskurve des Wechselstromlichtbogens fehlen die ungeradzahligen Oberschwingungen.

Um die Richtigkeit dieses Gesetzes an der Erfahrung zu prüfen, wurden eine Anzahl der von Blondel[1]) aufgenommenen Oszillogramme

1) Diese Zeitschr. **6**, 297, 1905; Jahrb. f. drahtl. Telegr. **1**, 16, 1907.

1) Nouvelles recherches sur l'arc à courants alternatifs, Lum. électr. **49**, 560 ff.

des Strom- und Spannungsverlaufs von Wechselstrom-Lichtbogen harmonisch analysiert. Die Gesetzmäßigkeit zeigte sich ausnahmslos sehr gut bestätigt.

2. Die dynamische Charakteristik (I), (II), (III) wurde ferner benutzt, um die Stabilität des Gleichstrom-Lichtbogens zu untersuchen. Für einen einfachen Gleichstromkreis folgt die bekannte Kaufmannsche Stabilitätsbedingung

$$w + \frac{de_0}{di_0} > 0,$$

wo i_0, e_0 die durch die statische Charakteristik zusammenhängenden Werte von Strom- bzw. Elektrodenspannung sind. Wird aber dem Lichtbogen eine Kapazität C parallel geschaltet, so folgt eine neue Stabilitätsbedingung, die sich von der bisher für diesen Fall bekannten wesentlich unterscheidet. (Der Fehler der bisherigen Methode besteht darin, daß sie zur Rechnung die statische Charakteristik benutzt, während man die dynamische heranziehen muß.) Es zeigt sich, daß ein an sich labiler Gleichstrom-Lichtbogenkreis durch Parallelschaltung einer Kapazität stabilisiert werden kann. Dies ist selbst bei verschwindend kleinem äußerem Widerstand durch geeignete Wahl von Selbstinduktion und Kapazität erreichbar. Die Stabilisierung geschieht durch gedämpfte Schwingungen des Kapazitätskreises. Gerade an der Stabilitätsgrenze werden die Schwingungen ungedämpft: man hat die Lichtbogenschwingungen erster Art vor sich. Die Periode derselben folgt aus der Theorie; ich führe hier nur den genäherten Wert derselben für den Fall an, daß der Gleichstromkreis ohne parallel geschaltete Kapazität ganz oder nahezu labil würde:

$$\tau = 2\pi \sqrt{pC}\left(1 + \frac{\delta}{k + c e_0^2}\right).$$

Hierin bedeutet

$$\delta = \frac{\omega_0 + w}{2p}$$

die gesamte Dämpfung des Kondensatorkreises, berechnet aus dem Leitungswiderstand w und dem Bogenwiderstand ω_0, dessen Wert der statischen Charakteristik zu entnehmen ist; k und c sind Konstanten.

3. Für einen Kondensatorkreis mit Funkenstrecke folgen aus der Theorie die Werte von Periode und Dämpfung. Man braucht bei dieser Berechnung nach der oben gemachten Bemerkung die Gleichungen (II) und (III) zunächst nicht zu berücksichtigen. Für den Fall geringer Dämpfung erhält man in erster Annäherung für die Frequenz n den Wert

$$n = n_0 - \frac{1}{4\pi}\left(\frac{3}{4} c \frac{C}{p} \Omega_0^2 V_0^2 - a\right).$$

Sie unterscheidet sich also von dem Thomsonschen Wert

$$n_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{pC}}$$

durch einen Ausdruck, der von der Entladespannung V_0 und dem zu Anfang der Entladung vorhandenen Bogenwiderstande Ω_0 abhängt.

Während die Nullstellen der Stromkurve in erster Annäherung auch jetzt noch äquidistant liegen, so daß man von einer bestimmten Frequenz der Entladung sprechen kann, bleibt der Begriff der Dämpfung auch nicht in roher Annäherung bestehen. Der Funke bewirkt, daß die Maxima der Stromkurve nicht auf einer Exponentialkurve, sondern (angenähert) auf der Kurve

$$y = A e^{-\delta t}\left(1 - \frac{1}{2} a \delta_0 t^2\right)$$

liegen. Behält man den Begriff des logarithmischen Dekrements der Schwingung bei, so folgt für dieses, daß es sich von Schwingung zu Schwingung ändert und daß sein Wert nach N Halbschwingungen beträgt:

$$\mathfrak{d} = \mathfrak{d}_0\left(1 + \frac{2N+1}{4} \cdot \frac{\delta_0}{\delta} \frac{a}{n_0}\right),$$

$$\left(\delta = \frac{\omega_0 + w}{2p}, \quad \delta_0 = \frac{\omega_0}{2p}, \quad \mathfrak{d}_0 = \frac{\delta}{n_0}\right).$$

Die Kurve der Maxima zeigt, daß der Schwingungsvorgang nach einer endlichen Zahl von Schwingungen erlischt, daß also jeder Funke im Grunde als Löschfunke wirkt.

Mit der Untersuchung der eigentlichen Löschfunkenstrecken, welche ein Erlöschen des Stroms schon nach ganz wenigen Schwingungen bewirken, an der Hand meiner Theorie, sowie mit der Prüfung der zuletzt genannten Gesetze an der Erfahrung bin ich gegenwärtig beschäftigt.

A. Korn (Charlottenburg), Über telegraphische Übertragungen kinematographischer Aufnahmen.

Die wichtigste Frage in dem Gebiete der Bildtelegraphie betrifft die mögliche Steigerung der Übertragungsgeschwindigkeiten; je mehr die Zeit der Übertragung für eine Photographie herabgesetzt werden kann, um so mehr praktische Anwendungen werden sich der Bildtelegraphie bieten. Die obere Grenze der Übertragungsgeschwindigkeit ist einmal be-

dingt durch die Trägheit der Apparate im Geber und Empfänger, vor allem aber durch die Kapazität der Leitungen, welche ja auch der Telephonie unangenehme Schwierigkeiten bereitet.

Für Übertragungen auf kurze Entfernungen könnte die bisherige Übertragungsgeschwindigkeit (etwa $^1/_4$ Stunde für eine Photographie 13×18 cm) ganz wesentlich gesteigert werden, die Gebe- und Empfangseinrichtungen würden dies leicht gestatten, aber die Bildtelegraphie hat erst in dem Falle Bedeutung, wenn die telegraphische Bildförderung die Beförderung mit der Post ganz wesentlich überholt, also erst bei Entfernungen wie Berlin-Wien, Berlin-Paris u. dgl., so daß z. B. illustrierte Tageszeitungen in ihren Morgenausgaben Bilder bringen könnten, welche ihnen durch die Post nicht so rasch zugänglich gewesen wären. Aus diesem Grunde hat es auch keinen Zweck, die Übertragungsgeschwindigkeiten der Bildübertragung ohne Rücksicht auf die Kapazitäten der Leitungen zu steigern. Das ist ein wesentliches Hindernis für die Übertragung kinematographischer Serien, wenn es sich also darum handelt, eine große Zahl von Bildern nacheinander telegraphisch zu übertragen, um dieselben wieder nach der Übertragung zu einem Kinofilm zusammenzusetzen.

Ich habe gemeinsam mit Herrn Bruno Glatzel in diesem Jahre den ersten Versuch gemacht, eine kinematographische Serie zu übertragen, und es hat sich gezeigt, daß man wenigstens mit einer Stunde Übertragungszeit zu rechnen hat, wenn man z. B. eine Serie von 20 Bildern übertragen will, deren kinematographische Vorführung uns die Idee lebender Bilder geben kann.

Da die bisherige Übertragung eines Bildes 13×18 cm, in etwa $^1/_4$ Stunde, im besten Falle von der Qualität des beifolgenden übertragenen Bildes (Fig. 1) ist, kann man, wenn man in derselben Zeit vier Bilder übertragen will, nicht ganz soviele Details verlangen, und wir haben uns daher zunächst ein verhältnismäßig einfaches Beispiel herausgesucht, die Geste eines Schauspielers, einen uns in liebenswürdiger Weise von der Deutschen Bioskop-Gesellschaft zur Verfügung gestellten Film. Wir brachten immer vier aufeinander folgende Bilder auf ein Klischee, das in etwa 12 Minuten übertragen werden kann, so daß die Übertragung einer Serie von 20 Bildern etwa eine Stunde erfordert.

Die übertragenen Bilder wurden dann wieder auf einem Kinofilm aneinandergereiht, und sie geben in kinematographischer Vorführung ein telegraphisch übertragenes, scheinbar lebendes Bild.

Es ist also jedenfalls in dieser Weise möglich, ein Ereignis, welches sich am Nach-

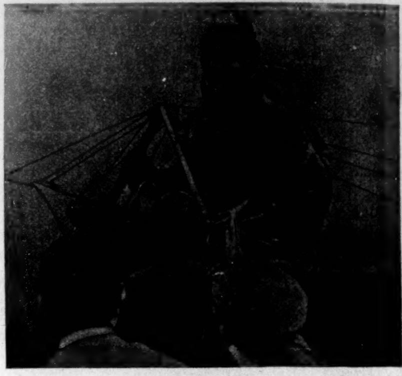


Fig. 1.

Fig. 2.

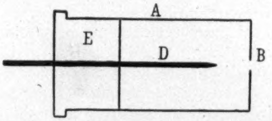
mittag z. B. in Paris abspielt, am nächsten Morgen kinematographisch in Berlin vorzuführen; und zwar kann man, wenn man für die telegraphische Übertragung einige Stunden verwenden kann, und wenn das Interesse für das betreffende Ereignis die hierfür aufzu-

wendenden Kosten rechtfertigt, im Laufe einer Nacht schon recht detailreiche, kinematographische Übertragungen machen.

Diese Versuche werfen im übrigen auch ein Licht auf die Frage, ob in absehbarer Zeit das Problem des Fernsehens praktische Lösungen zulassen wird. Die Handlung einer Serie von 20 Kinobildern spielt sich etwa im Laufe einer Sekunde ab; zu ihrer Übertragung ist wenigstens eine Stunde erforderlich. Um die Übertragung auch in einer Sekunde zu bewerkstelligen, wäre eine 1200mal größere Übertragungsgeschwindigkeit notwendig. Ich kann also immer nur wieder meiner Meinung Ausdruck geben, daß ein elektrisches Fernsehen nur mit Hilfe einer großen Zahl von Fernleitungen und unter Aufwendung ganz ungeheurer Anlage- und Betriebskosten möglich sein wird. Prinzipielle Hindernisse stehen, bei Aufwendung genügend großer Mittel, der Realisation des elektrischen Fernsehens nicht entgegen.

H. Geiger (Charlottenburg), Demonstration einer einfachen Methode zur Zählung von α- und β-Strahlen.

Es wurde eine einfache Versuchsanordnung vorgeführt, welche es ermöglicht, die von radioaktiven Substanzen emittierten α- oder β-Teilchen zu zählen. Diese Methode beruht darauf, daß diese Strahlen eine kurzdauernde Entladung auszulösen vermögen, wenn sie in der Nähe einer negativ geladenen Spitze vorbeipassieren. Diese Erscheinung läßt sich in folgender Weise zur Zählung der Strahlen verwenden: Das etwa 2 cm weite Messingrohr *A* ist an einem Ende durch eine Scheibe abgeschlossen, die bei *B* durchbohrt ist. In das andere Ende des Rohres ist ein Ebonitstopfen *E* eingepaßt, der den in eine feine Spitze auslaufenden Draht *D* trägt. Das Messingrohr liegt an dem positiven Pol einer Batterie von etwa 1200 Volt, während die Spitze mit einem Fadenelektrometer leitend verbunden ist. Tritt nun durch die Öffnung *C* ein



α- oder β-Teilchen in den Ionisierungsraum ein, so wird eine Spitzenentladung ausgelöst; die dabei übertretende Elektrizitätsmenge bewirkt eine ruckweise Bewegung des Elektrometerfadens. Sorgt man nun durch Einschaltung eines Widerstands geeigneter Größe dafür, daß die dem Elektrometer zufließende Elektrizitätsmenge rasch wieder zur Erde abfließen kann, so zeigt der Elektrometerfaden in unregelmäßigen Intervallen ruckweise Ausschläge, die dem Eintritt der einzelnen α- und β-Teilchen entsprechen. Das benutzte Elektrometer braucht dabei nur wenig empfindlich zu sein, da es bei der kleinen Kapazität dieser Instrumente ohne weiteres gelingt, Ausschläge zu erreichen, die 10 bis 20 Volt entsprechen.

Die Wirkungsweise eines Zählers hängt im wesentlichen von der Qualität der Spitze ab; doch lassen sich geeignete Spitzen, wie bereits in einer ausführlicheren Mitteilung gezeigt wurde[1]), ohne Schwierigkeit herstellen. Von anderen Faktoren ist die Wirkungsweise eines Zählers nur wenig abhängig; so kann die an das Messingrohr anzulegende Spannung, die im allgemeinen etwa 1200 Volt beträgt, meist innerhalb mehrerer hundert Volt variiert werden, ohne die Erscheinungen merklich zu beeinflussen. Auch der Gasdruck in *A* läßt sich weitgehend variieren. Von Wichtigkeit ist ferner, daß auch die schräg in den Zähler eintretenden Strahlen ebenso wirksam sind, wie die in Richtung auf die Spitze eintretenden Strahlen.

Es ist ohne weiteres klar, daß sich mit dieser Anordnung unter anderem die Erscheinungen der Reichweite, Absorption und Zerstreuung der α- und β-Strahlen demonstrieren wie auch quantitativ untersuchen lassen. Auch kann man die Strahlung schwach aktiver Substanzen leicht nachweisen; schon durch ein kleines Stück Pechblende kann man bei entsprechend großer Eintrittsöffnung *B* den Elektrometerfaden in lebhafte Bewegung versetzen.

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913.

O. Lehmann (Karlsruhe), Die Quellung flüssiger Kristalle.

Durch Analyse der chemischen Struktur und infolge des Ergebnisses verschiedenartiger Molekulargewichtsbestimmungen ist man seit langer Zeit zu der Ansicht gelangt, zwischen den Molekülen von Eis, Wasser und Dampf (beispielsweise) bestehe keine Verschiedenheit, dieselben seien identisch. Aus gleichem Grunde hält man die Moleküle von rhombischem und monoklinem Schwefel (beispielsweise) für identisch. In diesen sowohl, wie auch in den zahlreichen analogen Fällen spricht man deshalb von verschiedenen Aggregatzuständen, bzw. verschiedenen Modifikationen des betreffenden Stoffes; man betrachtet dabei als selbstverständlich, daß die-

selben Moleküle sich zu Körpern mit verschiedenen Eigenschaften zusammenlagern können, daß also die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes wesentlich bedingt sind durch die Art der Aggregation der Moleküle.

Erstarrt Wasser zu Eis, so haben die entstehenden Gebilde, die Eiskristalle, bezüglich der Winkel gesetzmäßig polyedrische Form und ihre Eigenschaften sind anisotrop, aber für alle Punkte und alle parallelen Richtungen gleich. Daraus folgt, daß in den Kristallen die Moleküle zu regelmäßigen Punktsystemen oder Raumgittern zusammengelagert sein müssen, denn die polyedrische Form entspricht molekularer Treppenbildung; ferner daß ihre Achsen parallel gerichtet sein müssen, denn dies ist nötig zum Verständnis der Anisotropie. Da das Eis in verschiedenen polymorphen Modifikationen auftritt, ist ferner anzunehmen, die Raumgitteranordnung der Moleküle könne eine verschiedene sein. Wasser und Dampf, welche weder polyedrische Form noch Anisotropie zeigen, müssen aus regellos zusammengelagerten Molekülen bestehen.

Demgemäß gibt es also zwei und nur zwei grundsätzlich verschiedene Molekularanordnungen, die Raumgitteranordnung und die regellose Anordnung. Erstarrt Wasser, so begeben sich die Moleküle aus letzterer in erstere (oder eine der ersteren). „Erstarrt" und „kristallisiert" bedeuten in diesem wie in allen ähnlichen Fällen dasselbe, ebenso Anisotropie und Raumgitterstruktur. Die Art des Raumgitters bedingt wesentlich die Eigenschaften, insbesondere Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension. Diese Vorstellungsweise, welche ich als „Identitätstheorie" bezeichne, bildet noch heute die Grundlage fast aller molekulartheoretischen Betrachtungen und Berechnungen, sie wird im Unterricht in der Regel (wie aus den Lehrbüchern zu ersehen) gewissermaßen als Axiom zum Ausgangspunkt genommen.

Vollkommen unvereinbar damit ist die Lehre von den flüssigen Kristallen[1]), welche im Widerspruch zu obigem zu nachfolgenden Ergebnissen gelangt ist:

1. Auch in Flüssigkeiten können sich die Moleküle in geordnetem stabilem spannungslosem Gleichgewicht bezüglich ihrer Orientierung befinden.

1) Siehe O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig, W. Engelmann 1904; Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen, J. F. Schreiber 1907; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1911; Flüssige Kristalle, Moleküle und Lebewesen, Prometheus **52**, 1, 20, 1913 und Sitzb. d. Heidelberger Akademie d. Wissenschaften 1911—1913.

2. Raumgitteranordnung und regellose Anordnung sind nicht die einzigen Aggregationsarten bei diesem beweglichen molekularen Gleichgewicht in Flüssigkeiten.

3. Änderung der Struktur bedingt keine Änderung der wesentlichen Eigenschaften wie Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension. Wo solche stattfindet, beruht sie auf Änderung der Moleküle selbst. Die herkömmlichen Theorien der Polymorphie und Amorphie sind verfehlt.

4. Anisotropie ist nicht allein durch die Raumgitterstruktur bedingt, sondern durch die Anisotropie der Moleküle selbst. Wären diese in den Eckpunkten eines Raumgitters angeordnet, aber in regelloser Orientierung, so würde der Körper keine Anisotropie zeigen. Diese setzt Parallelrichtung der Moleküle voraus und tritt auch auf, wenn sich die Moleküle nicht in den Eckpunkten eines Raumgitters befinden, sondern regellos gelagert sind. Aus Anisotropie kann man also nicht auf Raumgitterstruktur schließen, sondern nur aus polyedrischer Form, welche dem Gesetz der Rationalität der Indizes genügt, d. h. durch molekulare Treppenbildung zu erklären ist.

Zur Lehre von den flüssigen Kristallen haben meine Versuche über Störung des Raumgitters durch plastische Deformation bei festen Kristallen geführt. Der erste Beweis dafür wurde beigebracht durch meine Versuche bei dem neutralen Ammoniumoleathydrat, welches eine sirupartige flüssig-kristallinische Masse mit zahlreichen Strukturstörungen darstellt. Infolge der Lichtbrechung bei letzteren erscheint sie trübe; sie wird aber klar, sobald es gelingt, die Strukturstörungen zu beseitigen.

Löst man die Masse in heißem Alkohol und läßt abkühlen, so scheidet sich der Überschuß, ganz wie in anderen Fällen von Kristallisation, als Bodensatz aus. Neigt man das Gefäß, so wird seine Oberfläche alsbald wieder eben, er besitzt also keine Elastizitätsgrenze, sondern ist flüssig.

Bei mikroskopischer Beobachtung der Ausscheidung erkennt man, daß er hervorgeht durch Zusammenfließen von Körperchen in Form eines langgestreckten tetragonalen Oktaeders, d. h. mit zweizähliger Symmetrieachse, deren Gestalt sich nur erklärt durch molekulare Treppenbildung, also durch Raumgitterstruktur. Sie sind demnach Kristalle, aber nicht feste, sondern flüssige; ihre Elastizitätsgrenze ist Null, man könnte aus einem solchen Kriställchen keine Feder herstellen, die ihre Spannung auch nur bei geringster Verbiegung dauernd behält. Ganz wie im Fall des Zusammenfließens der Kriställchen die mole-

kulare Richtkraft, abgesehen von gewissen Störungen, alsbald wieder die (bzw. eine) spannungslose Gleichgewichtsanordnung herstellt, gilt dies auch im Falle der Biegung. Es ist somit ausgeschlossen, daß ein verbogener Kristall der Art dauernde Spannung zeigen könnte, er besitzt keine Elastizitätsgrenze (d. h. keine vollkommene Elastizität), er ist flüssig. Unvollkommene Elastizität kann er natürlich ebensogut zeigen, wie jeder andere flüssige Körper.

Die Begriffe „kristallinisch" und „fest" sind hiernach keineswegs, wie die Identitätstheorie annimmt, gleichbedeutend.

Nur im Entstehungszustande, solange sie noch äußerst klein sind, besitzen die flüssigen Kriställchen Raumgitterstruktur. Beim Zusammenfließen zu größeren Individuen geht dieselbe mehr oder weniger verloren. Es entstehen schließlich halbisotrope Kristalle, welche keine zweizählige Symmetrieachse mehr besitzen, also nicht mehr vier Ecken in der Richtung der Nebenachsen der Oktaeders, sondern fünf, sechs oder beliebig viele. Schließlich verwandelt sich der Oktaeder in einen Doppelkegel, der Querschnitt wird ein Kreis, die Zahl der Symmetrieebenen durch die Achse unendlich. Auch jetzt noch muß eine Art molekularer Treppenbildung vorhanden sein, die man sich am einfachsten so deutet, daß die halbisotropen Kristalle aus blättchenförmigen Molekülen bestehen, deren Flächen gleich abstehen und parallel sind, deren Kanten aber alle möglichen, wahrscheinlich beständig wechselnde Richtungen haben. Das Gebilde erscheint deshalb auch bei anderen Stoffen stets optisch einachsig, auch wenn Kristalle mit Raumgitterstruktur optisch zweiachsig wären.

Man kann die Struktur halbisotroper Kristalle als Zwischenform zwischen Raumgitterstruktur und regelloser Struktur betrachten, als eine dritte Art der Gleichgewichtsanordnung der Moleküle, deren Möglichkeit die Identitätstheorie nicht vorausgesehen hat. Die Gestaltung weist darauf hin, daß die Gebilde noch ein erhebliches Maß unvollkommener Elastizität besitzen und insofern sich den festen Kristallen, deren Elastizität bis zur Elastizitätsgrenze eine vollkommene ist, nähern; die regellose Anordnung der Nebenachsen der Moleküle läßt sie aber auch den gewöhnlichen amorphen Flüssigkeiten verwandt erscheinen.

Ausgedehnte halbisotrope Schichten entstehen durch die Adsorptionskraft ebener Glasflächen (indem sich die Molekularblättchen diesen parallel richten), bei manchen Stoffen auch durch Einwirkung magnetischer Felder (da sich die Blättchen senkrecht zu den Kraftlinien stellen).

Eine vierte Art der Molekularanordnung, welche vollkommen von der Raumgitteranordnung verschieden ist, entsteht durch Aufsaugen der flüssig-kristallinischen Masse in ein enges Kapillarrohr. Die Adsorptionskraft der Wände wirkt dabei in gleicher Weise; die Hauptachsen der Molekülblättchen ordnen sich deshalb radial um die Achse, die Blättchen selbst sind dieser parallel. Zwischen gekreuzten Nicols beobachtet man dementsprechend Interferenzstreifen parallel der Achse der Röhre. Beim Strömen der Masse bleiben dieselben trotz der verschiedenen Geschwindigkeiten in verschiedenen Abständen von der Achse unverändert, die Moleküle können also nicht radial gerichtete Stäbchen sein, auf welche, wie Fig. 1 andeutet, ein Drehmoment

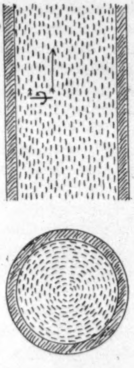


Fig. 1.

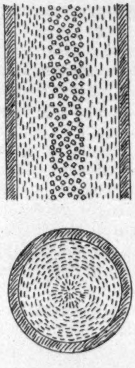


Fig. 2.

wirken müßte, sondern sind als Blättchen zu denken, die mit ihren Flächen besonders leicht aneinander gleiten sowie in ihrer Ebene sich drehen können. Letzteres erklärt die Erscheinung, daß bei genügend großer Geschwindigkeit die Moleküle sich wie Lenkrollen einstellen, d. h. so, daß ihre Achse leichtester Drehung (die Blättchennormale) senkrecht zur Verschiebungsrichtung wird (Fig. 2)[1]).

Die schon erwähnten Strukturstörungen, welche die Trübung der flüssig-kristallinischen Masse verursachen, beruhen meist auf einer fünften Art der stabilen Anordnung der Moleküle, der doppelt-konischen, wobei die Molekülachsen auf konaxialen Kegelflächen mit gemeinsamer Basis liegen. Eine sechste Art ist die sphärolithische Struktur, wobei

1) In diesem Falle vermutet, aber noch nicht direkt beobachtet.

sie gleichmäßig nach allen Richtungen radial angeordnet sind; eine siebente ist die Fächerstruktur, wobei sie die Richtungen von Tangenten an eine gekrümmte Fläche haben, usw.

Außer solchen flüssigen Kristallen mit polyedrischer oder mindestens von der Kugelform abweichender Gestaltung gibt es auch kugelförmige Kristalltropfen, bei welchen keine molekulare Treppenbildung anzunehmen ist, die auf Raumgitterstruktur oder eine der besprochenen Zwischenformen zwischen dieser und der regellosen Struktur schließen ließe. Trotz der regellosen und wahrscheinlich infolge der thermischen Bewegung sich beständig ändernden Lage der Moleküle zeigen dieselben aber starke Anisotropie, d. h. die Achsen benachbarter Moleküle bleiben, ungeachtet ihres Bewegungszustandes (selbst im Falle von Strömung der ganzen Masse) annähernd parallel gerichtet. Dies gilt auch für halbisotrope Schichten solcher Flüssigkeiten. Wie van der Lingen nachgewiesen hat[1]), zeigen letztere in Übereinstimmung hiermit keine Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.

Bei festen Kristallen kann, wie aus meinen Untersuchungen über anomale Mischkristalle folgt, Struktur und Form durch Einlagerung fremdartiger Moleküle gestört werden. Gleiches gilt auch für die flüssigen Kristalle. Man kann so weitere stabile, von der Raumgitterstruktur abweichende Molekularanordnungen erhalten, z. B. Schraubenstruktur, Lamellenstruktur usw., und Übergangsformen von der doppelkegelförmigen oder zylindrischen Gestalt zu ellipsoidischen und kugelförmigen Kristalltropfen.

Das Merkwürdigste ist nun aber die Erscheinung der Quellung. Bringt man ein enges Kapillarröhrchen mit Ammoniumoleat von oben beschriebener Struktur in Wasser (welches zur Vermeidung von Hydrolyse mit Ammoniak gesättigt sein muß), so dringt das Wasser allmählich von den Enden her in die Masse ein und reduziert deren Doppelbrechung ohne Änderung der Struktur auf etwa die Hälfte. Gleichzeitig quillt die chemisch veränderte Masse als sogenannte Myelinform[2]), d. h. als Zylinder mit halbkugelförmig gerundetem Ende und radialer Anordnung der Molekülachsen hervor. Die Gestaltungskraft ist durch den Wassereintritt vernichtet, man kann keine molekulare Treppenbildung mehr beobachten. Der Wassereintritt erfolgt nicht durch Diffusion, sondern unter Bildung eines wasserreicheren Hydrats anscheinend unter teilweiser Aufzehrung der ursprünglichen Substanz, mit welcher es Mischkristalle bildet.

Einfacher ist der Fall der Quellung bei Paraazoxyzimtsäureäthylester, wobei verschiedenartige Lösungsmittel, die bei sinkender Temperatur mit einkristallisieren (nicht unter Hydratbildung, wie im vorigen Fall, auch nicht infolge von Diffusion), die Molekularkräfte wie im vorigen Fall derart beeinflussen, daß zylindrische Myelinformen, beiderseits von halbkugelförmigen Endflächen begrenzt, frei in der Flüssigkeit entstehen.

Von gewöhnlichen festen und flüssigen Kristallen unterscheiden sie sich vor allem durch die Art des Wachstums, welches nicht durch Anlagerung, sondern durch Innenaufnahme erfolgt. Die Dicke bleibt sowohl beim Wachstum wie bei der Lösung konstant, da Vergrößerung der Masse keine Änderung der Anisotropie der Expansivkraft bedingt und, da diese durch den Kapillardruck der Endhalbkugeln kompensiert werden muß, somit auch der Radius der Endhalbkugeln sich nicht ändern kann, auch keine Änderung der Dicke des Zylinders. Nur die Länge ändert sich, und zwar so, daß, wenn Teilstriche aufgetragen würden, deren Abstände nicht wie bei einem gewöhnlichen Kristall gleich blieben. Sie würden vielmehr, der Längenänderung entsprechend, weiter auseinander oder näher zusammenrücken, ihre Zahl bliebe ungeändert, auch wenn man die Teilung fortsetzen wollte.

Übergänge von den gewöhnlichen zylindrischen halbisotropen flüssigen Kristallen zu den Myelinformen lassen sich bei Kristallisation aus erkaltender Lösung leicht beobachten. Man kann die ersteren mit ebenen Endflächen und scharfen Kanten erhalten. Fließt ein kleinerer Kristall in einen größeren am Ende ein, so setzt er sich einfach unter Parallelrichtung an (Fig. 3a). Fließt er von der Seite ein, so bildet sich sofort eine symmetrische Anschwellung, wie wenn die Molekülblättchen sich mit Leichtigkeit zwischeneinander schieben würden, also quer zur Achse, während sie unfähig sind, längs derselben zu diffundieren (Fig. 3b).

Bei sinkender Temperatur werden Moleküle des Lösungsmittels zuerst an den Endflächen aufgenommen. Man sieht die Kanten hervorquellen, augenscheinlich weil durch die Aufnahme der fremden Moleküle vergrößerte Beweglichkeit der Molekülblättchen längs ihrer Fläche solche Anisotropie der Expansivkraft in dieser Richtung hervor-

1) Nach brieflicher Mitteilung von Herrn M. v. Laue in Zürich.

2) Siehe auch G. F. Göthlin, Die doppelbrechenden Eigenschaften des Nervengewebes, K. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar **51**, Nr. 1, 1913.

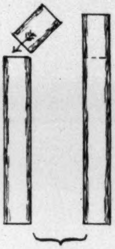


Fig. 3a.

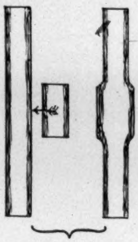


Fig. 3b.

ruft, daß der Kapillardruck erst nach dem Hervortreiben der Kanten wieder genügt, den Überschuß zu kompensieren.

Befindet sich an den Endflächen des Zylinders wie gewöhnlich eine konische Störung, so erfolgt dort Quellung in Form eines halbkugeligen Kristalltropfens (Fig. 4a).

Fig. 4a.

Fig. 4b.

Da mit veränderlicher Temperatur das Mischungsverhältnis der Moleküle und damit der Quellungszustand der Myelinformen sich ändert, d. h. wechselnde Dehnung und Schrumpfung stattfindet, entsteht die bekannte Schlängelbewegung der scheinbar lebenden Kristalle. Wahrscheinlich beruht hierauf auch das Hervortreiben dünnerer Zylinder aus dickeren oder Kugeln, wie schematisch in Fig. 5 dargestellt ist (denn die Dicke der Zylinder muß durch das Mischungsverhältnis bedingt sein), sowie die Selbstteilung solcher Zylinder oder die

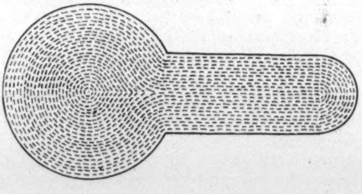


Fig. 5.

Ablösung der Kristalltropfen von zylindrischen halbisotropen Kristallen, an deren Enden sie entstanden sind (Fig. 4b).

Eine der merkwürdigsten Erscheinungen, welche wohl ebenfalls auf gleichem Grunde beruht, ist eine mit großer Schnelligkeit wellenartig fortschreitende Änderung der Struktur, welche man sehr häufig auf der Basis konischer Störungen bei Kristalltropfen beobachtet, wenn sich dort infolge Auftretens sekundärer konischer Störungen eine radiale Streifung zeigt. Diese Streifung gerät scheinbar in eine rapide Rotation, obschon keinerlei Strömung im Kristalltropfen vorhanden ist. Bei zwei nebeneinander befindlichen Streifensystemen ist die Rotationsrichtung gewöhnlich die entgegengesetzte. Die Erscheinung erinnert lebhaft, auch dem äußeren Ansehen nach, an die noch unerklärten Vorgänge bei der Wimperbewegung an der Mundöffnung von Infusorien, die ebenfalls auf einer wellenartig fortschreitenden Richtungsänderung der einzelnen Cilien oder Flimmerhaare beruht und auch wohl periodischen Wechsel des Mischungsverhältnisses der Moleküle zur Ursache hat. Die Fig. 6 sucht eine Vorstellung

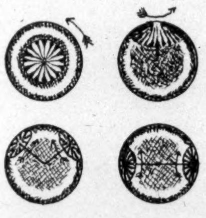


Fig. 6.

des Vorgangs zu geben. Die Pfeile deuten die Rotationsrichtung an[1]).

Die Arbeitsleistung bei Quellung flüssiger Kristalle erfolgt wohl auf Kosten von chemischer Energie, da sich Übergänge zu den Arbeitsleistungen der sogenannten Kristallisationskraft bei festen Kristallen beobachten lassen, namentlich bei solchen flüssigen Kristallen, die ein erhebliches Maß von unvollkommener Elastizität besitzen, welches auch zur Gestaltungskraft beiträgt. Wo nur die durch die Struktur bedingte Anisotropie der Expansivkraft (die Gestaltungskraft im älteren Sinne)

1) Es war beabsichtigt, die Bewegungserscheinungen bei flüssigen Kristallen während des Vortrages kinematographisch vorzuführen. Der Film kam leider zu spät an. Er wurde nachträglich im mineralogischen Institut in München vorgeführt.

die Arbeitsleistung bedingt, würde letztere auf Kosten thermischer Bewegung (d. h. von Wärme) erfolgen.

Diskussion.

Schaefer: Ich möchte an den Herrn Vortragenden eine Frage richten im Hinblick auf die Vorländerschen Versuche. Er hat ja gefunden, daß die Moleküle alle sehr lang sind, daß sie eine Vorzugsrichtung haben. Nun möchte ich fragen, ob man sich vorstellen darf, daß die Doppelbrechung in diesen Fällen daher kommt, daß die Moleküle sich alle parallel stellen.

Vortragender: Die Ansicht, daß die Moleküle in den in halbisotropen Schichten auftretenden kristallinischen Flüssigkeiten, wie sie Vorländer untersuchte, stäbchenförmig seien, habe ich selbst zuerst gehabt und schon vor den Vorländerschen Arbeiten publiziert. Ich habe angenommen, daß in diesen Fällen die Adsorptionskraft des Glases wirkt und die Stäbchen senkrecht zum Glase stellt. Aber durch spätere Untersuchungen (die ich hier vorgetragen habe), bin ich zu der Ansicht gekommen, daß die Moleküle nicht Stäbchen seien, sondern Plättchen. Die erstere Annahme verträgt sich nicht wohl mit der Tatsache, daß bei Strömung halbisotroper Schichten in Kapillaren mit mäßiger Geschwindigkeit die optischen Erscheinungen sich nicht ändern. Übrigens hat Vorländer die halbisotropen Schichten für einachsige Kristalle erklärt, er schreibt ihnen also ein Raumgitter zu. Bei mir ist das nicht der Fall, ich sage nur, die Hauptachsen der Moleküle sind parallel gerichtet. Die halbisotropen Kristalle haben nicht wie tetragonale oder hexagonale 2 oder 3, sondern unendlich viele Symmetrieebenen durch die Achse. Die Frage könnte nach der Methode von Laue entschieden werden, wenn es möglich wäre, solche flüssigen Kristalle zu untersuchen, bei welchen noch Raumgitterstruktur angenommen werden kann. Herr van der Lingen, welcher, wie mir bekannt, kristallinische Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen geprüft hat, hat bisher nur solche untersucht, welche keine Gestaltungskraft besitzen, bei welchen also kein Grund vorliegt, anzunehmen, die Moleküle befänden sich in den Ecken eines Raumgitters oder sie hätten bei halbisotroper Struktur gleichmäßige Abstände, welche Interferenz der Röntgenstrahlen wie bei Laues Versuchen bedingen könnten.

Friedrich: Vor einiger Zeit habe ich die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen bei amorphen Körpern untersucht und darüber berichtet. Unter den Körpern befinden sich auch solche (Wachs, Paraffin usw.), die wegen des Vorhandenseins von Doppelbrechung eigentlich nicht den amorphen Körpern zuzuordnen sind; man rechnet diese wohl zu den halbflüssigen Kristallen. Die Versuche ergaben eine Reihe von Beugungsringen. Ich habe auch die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß diese Körper aus einzelnen Kriställchen aufgebaut anzusehen seien, daß vielleicht sich die Kriställchen durch den Druck des Formens der benutzten Scheibchen mit ihren Hauptachsen parallel stellen, während die Nebenachsen alle möglichen Richtungen haben. Die Entstehung von sich zu den beobachteten Ringen zusammenschließenden Maxima der Beugungsbilder der einzelnen Kriställchen wäre von dieser Vorstellung aus wohl möglich. Indessen haben mich andere Gründe, besonders derjenige, daß diese Beugungserscheinungen an Wachs, Paraffin und anderen ähnlichen Körpern im Gegensatz zu denen bei festen Kristallen von der Zusammensetzung des Spektrums der auffallenden Röntgenstrahlen stark abhängig sind, bewogen, die in Frage kommenden Körper als amorph zu bezeichnen.

Vortragender: Ich habe die Kristallisation von Wachs und Paraffin schon im Jahre 1876 untersucht; es handelt sich da keineswegs um amorphe, sondern ganz sicher um kristalline Körper mit scharfem Schmelzpunkt und reversibler Löslichkeit (richtiger um ein Gemenge von solchen nebst amorphen), und wenn man sie zwischen Glasplatten preßt, so tritt bei den plastischen Kristallen das ein, was ich erzwungene Homöotropie genannt habe, die bei flüssigen Kristallen ebenfalls zu beobachten ist. Hierauf beruht es, daß die Körper annähernd halbisotrop werden. Man kann so in der Tat annähernd optisch einachsige Platten erhalten. Ich kann dem nur beistimmen, was Herr Friedrich über die Parallelrichtung der Hauptachsen der Scheibchen gesagt hat.

Schaefer: Die Vorländerschen Versuche lassen sich sehr leicht verstehen, wenn man annimmt, daß in den flüssigen Kristallen, die er untersucht hat, die Moleküle, die angenähert als Zylinder bezeichnet werden können, alle parallele Achsen haben. Wie man nach Ihrer Vorstellung die Doppelbrechung bekommen kann, verstehe ich nicht ganz. Man könnte die Doppelbrechung quantitativ angenähert bekommen auf Grund der Untersuchung, die ich gestern vorgetragen habe. Was mich stutzig gemacht hat, ist eine Bemerkung Vorländers, daß alle Substanzen, die nicht drehen, eine positive Doppelbrechung haben. Das ist gerade das, was ich bekommen und gestern vorgetragen habe.

V. F. Hess (Wien), Über Neuerungen und Erfahrungen an den Radiummessungen nach der γ-Strahlenmethode.

I. Eine Modifikation des Wulfschen Strahlungsapparates:

Das Wulfsche γ-Strahlen-Elektrometer.

Im Winter 1911/12 hatte mir bereits Herr Wulf den Vorschlag gemacht, die nach ihm benannten, von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig konstruierten dickwandigen Strahlungsapparate[1]) zur Messung von Radiumpräparaten nach der γ-Strahlenmethode zu verwenden. Insbesondere sollte die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, die Apparate mittels verschiedener Radiumstandardpräparate in absolutem Maße auf Radium zu eichen, so daß dann jedermann mittels eines Apparats gleicher Type imstande wäre, Radiumgehaltsbestimmungen ohne geeichtes Vergleichspräparat auszuführen.

Die ersten Vergleichungen von Radiumpräparaten mittels des gewöhnlichen Wulfschen Strahlungsapparats, wie er für die Messungen der durchdringenden Strahlung verwendet wird, zeigten, daß die Form des Apparats für Erzielung von Sättigungsstrom bei einigermaßen höheren Stromstärken ungeeignet ist; es mußte daher vor allem die Form des Ionisationsraums (liegender Zylinder mit horizontaler Achse) abgeändert werden.

Bei dieser Änderung, welche von der Firma Günther & Tegetmeyer wiederum bereitwilligst besorgt wurde, war gleichzeitig angestrebt, einen Apparat zu schaffen, dessen Dimensionen leicht und genau reproduziert werden konnten.

Die Form des Apparats ist aus Fig. 1 im Querschnitt ersichtlich: Der Ionisationsraum ist

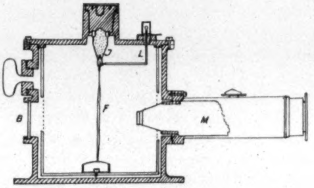


Fig. 1.

ein Zylinder mit vertikaler Achse, in dessen Mitte das geladene Quarzfadensystem F angebracht ist. Die Ablesung der Spreizung der Quarzfäden geschieht wieder mittels eines Mikroskops mit Okularmikrometer. Das Mikroskop ist vollkommen luftdicht an das Elektrometergehäuse montiert. An der gegenüberliegenden Seite befindet sich ein ebenfalls luftdicht eingekittetes Fenster B zur Beleuchtung der Fäden. Der Torsionsknopf des Fadensystems ist mit einer Metallkappe überdeckt. Das Gehäuse des Elektrometers ist durchaus exakt gedichtet, die Wandstärke beträgt 3 mm (Messing).

Bei den gewöhnlichen Strahlungsapparaten ist eine Vorrichtung zur Isolationsbestimmung vorgesehen; die Fäden können durch ein herabziehbares Rohr vollkommen vom Ionisationsraume abgeschlossen werden.

Diese Vorrichtung konnte bei dem vorliegenden Apparate weggelassen werden, da es bei Radiummessungen nur auf Kenntnis der natürlichen Zerstreuung im Ionisationsraume ankommt. Der Apparat konnte so wesentlich kompendiöser und billiger gestaltet werden.

Auch das Volumen des Ionisationszylinders ist, um höhere Feldstärke, also bessere Sättigung zu erzielen, geringer bemessen worden. Er beträgt bei dem vorliegenden Musterexemplar 968 ccm.

Der Meßbereich liegt ähnlich wie bei den anderen Wulfschen Zweifadenelektrometern zwischen ca. 40 und 300 Volt. Da man bei rascher Wanderung der Fäden doch nur einen Faden exakt beobachten kann, so empfiehlt es sich, die Spannungseichung für jeden Faden separat vorzunehmen. Die Eichungskurve verläuft im mittleren Teile vollkommen geradlinig, 1 Skalenteil entspricht etwa 4 Volt. Die Kapazität beträgt beim vorliegenden Instrument 1,045 cm (gemessen nach der Harmsschen Methode).

Die Aufladung erfolgt mittels einer von außen zu betätigenden kleinen Ladesonde L, welche sich durch Drehen an die obere Befestigung des Fadensystems anlegen läßt.

Die natürliche Zerstreuung beträgt im Zimmer meist etwa 20 Volt/Stunde, ist also gegen die zu messenden Ionisationseffekte genügend klein.

Es erübrigt jetzt die Technik der eigentlichen Radiummessungen mittels dieses Apparats zu besprechen.

Die Messungen sind überaus einfach: man bringt das zu messende Präparat in bestimmte Entfernung von dem γ-Strahlelektrometer, z. B. 1 m, und beobachtet den hervorgebrachten Ionisationseffekt.

Anfangs glaubten wir den γ-Strahleneffekt schwächen zu sollen und stellten die Strahlungsquelle innerhalb von besonderen Absorptionsgefäßen auf, welche aus doppelwandigen Präzisionsstahlrohren gefertigt waren, deren Zwischenraum mit Quecksilber ausgefüllt wurde. Die Mannesmannwerke in Düsseldorf hatten

1) Diese Zeitschr. **10**, 152, 1909 u. **13**, 1084, 1912.

in zuvorkommendster Weise ganz vorzügliche Präzisionszylinder für diesen Zweck uns zur Verfügung gestellt. Schließlich aber stellte ich fest, daß geringe und unvermeidliche Abweichungen der eingebrachten Radiumpräparate aus der zentrischen Lage zu nicht unbeträchtlichen Fehlern Anlaß gaben. Daher verzichtete ich darauf, die Radiumpräparate selbst mit besonderen Absorptionsgefäßen zu umgeben, um so mehr, als ich durch spezielle Versuche konstatiert hatte, daß in den Meßapparat keinerlei störende β-Strahlen eindringen konnten.

Diese Versuche bestanden darin, daß ich ein in sehr dünnwandiges Glas ($d = 0{,}27$ mm) eingeschmolzenes Radiumpräparat in bestimmter Entfernung, z. B. 1 m vom γ-Strahlapparat aufstellte, den hervorgebrachten Ionisationseffekt maß und hierauf bei sonst ungeänderter Stellung das Präparat mit einem Glasrohr von 1 mm Wandstärke umgab. Der Ionisationseffekt wurde hierdurch um fast 1 Proz. geschwächt, was genau der Absorption der γ-Strahlen in einer Glasschicht von 1 mm entspricht. Wenn dagegen auch β-Strahlen in den Apparat eindringen könnten, so hätte die Umhüllung des Präparats mit dem Glasrohr eine merklich größere Schwächung der Ionisation hervorbringen müssen.

Die Einstellung von Radiumpräparaten in bestimmte Entfernung vom Apparat geschieht am einfachsten, indem man an einer der oberen Befestigungsschrauben desselben einen dünnen Draht befestigt, straff horizontal ausspannt und auf diesem die Entfernungsmarken einritzt. Ich habe die Entfernungen stets vom Zentrum des Apparats aus gerechnet. Da der äußerste Radius des Ionisationszylinders 6,74 cm beträgt, so sind von der Kante des Apparats aus die Entfernungen 93,26 cm, 193,26 cm usw. aufzutragen, wenn die Marken 1, 2 m vom Zentrum abstehen sollen. Unmittelbar unterhalb der Marken wird das Radiumpräparat mittels eines dünnen Drahtes an einem kleinen Gestell in vertikaler Lage so fixiert, daß die Mitte des Präparats in der gleichen Horizontalebene liegt, wie die Mitte des Apparats (vgl. auch Fig. 2). Hinsichtlich dieser Höheneinstellung braucht man indes nicht allzu ängstlich zu sein, Höhenverschiebungen von ± 2 cm haben keinerlei Einfluß auf die gemessenen Stromwerte.

Die Entfernungen können in der beschriebenen Art leicht auf mehr als 1 mm genau eingehalten werden. Da Entfernungsänderungen in das Meßresultat quadratisch eingehen, so beträgt der mögliche Fehler bei jeder Neueinstellung in 50 cm Entfernung 4 Promille, in 1 m 2 Promille, in 2 m 1 Promille, in 4 m $^1/_2$ Promille. Die Vergleichungen von Radiumstandardpräparaten wurden bisher nicht genauer als auf 1 bis 2 Promille durchgeführt. Daher dürfte die beschriebene einfache Art der Entfernungseinstellung vollkommen ausreichen.

Die Versuche mit dem neuen Apparat begann ich mit einer Prüfung der Sättigungsstromverhältnisse. Es zeigte sich, daß dieselben recht günstig waren: bei einer Stromstärke von etwa 2,4 Volt/Sek. (10 Skalenteile in etwa 16 Sek.) herrschte praktisch vollkommener Sättigungsstrom bis herab zu einer Spannung von etwa 100 Volt. Höhere Stromstärken wird man ohnehin nicht gut benützen können, da bei noch schnellerer Wanderung der Fäden die Ablesegenauigkeit sich zu sehr verringert. Bei Stromstärken von etwa 1 Volt/Sek. herrschte Sättigung bis zu 50 Volt. Der praktisch unter allen Umständen brauchbare Meßbereich liegt also von 100 Volt aufwärts (etwa Skalenteil 25) bis 300 Volt (etwa Skalenteil 75).

Nachdem dies festgestellt war, ging ich an die Messung der von bekannten Radiumpräparaten in verschiedenen Entfernungen vom Apparate hervorgebrachten Ionisation, um zu sehen, ob das Gesetz der Abnahme der Strahlung mit dem inversen Entfernungsquadrat hinlänglich genau erfüllt war.

Die ersten Messungen wurden in einem Zimmer von normaler Größe (Länge und Breite $5^1/_2$ m, Höhe 4 m) vorgenommen, wobei der Apparat ziemlich nahe der Wand aufgestellt war, während das Präparat in der Richtung senkrecht zu dieser Wand verschoben wurde.

Es zeigte sich, daß das Produkt Stromstärke $\times$ Entfernungsquadrat (abgesehen von der geringfügigen Absorption in Luft) nicht konstant war, sondern mit wachsendem r anstieg, und zwar um mehr als 10 Proz.

Diese sehr überraschende Erscheinung erwies sich als ein Sekundärstrahlenphänomen: im Zimmer ist bei wachsender Distanz zwischen Apparat und Präparat eine Annäherung des letzteren an die gegenüberliegende Mauer unvermeidlich. Diese sendet um so mehr sekundäre γ-Strahlen aus, je näher das Präparat an sie heranrückt.

Der Primärstrahleneffekt erscheint demnach durch die Sekundärstrahlen, welche die umgebende Materie aussendet, erhöht. Es ist dies eine schon lange bekannte Tatsache[1]), deren Tragweite für absolute γ-Strahlenmessungen indes, soweit mir bekannt, nie gewürdigt worden ist.

Für die vorliegende Untersuchung war die Erscheinung von besonderer Wichtigkeit, weshalb

1) Eve, Phil. Mag. (6) **8**, 669, 1904; Kleeman, ebenda **15**, 638, 1908; Florence, ebenda **20**, 921, 1910.

eine Reihe von weiteren Versuchen zur näheren Erforschung derselben angestellt wurde.

Im Freien (auf einer großen Terrasse am Dache des physik. Instituts) war die von Radiumpräparaten in bestimmter Distanz vom Apparate erzeugte Ionisation in allen Fällen deutlich geringer als bei sonst gleicher relativer Stellung im Zimmer.

Schon daraus ersieht man, daß es sich um einen Sekundärstrahleneffekt der Mauern handelt. Auch der Fußboden gibt zu Sekundärstrahlen Anlaß; bei Gelegenheit der Messung der Wirkung des Radiums auf die Wulfschen Strahlungsapparate in der freien Atmosphäre habe ich diese sekundäre „Bodenstrahlung" durch ein Extrapolationsverfahren zu eliminieren vermocht[1]).

Wenn man Apparat und Radiumpräparat in konstanter Distanz voneinander gemeinsam von der Mitte eines Zimmers gegen die Wand schiebt, so erfolgt in allen Fällen eine Zunahme der beobachteten Ionisation infolge vermehrter sekundärer γ-Strahlung, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich:

Versuch 1. *Ra*-Präparat S_5 (16,63 mg *Ra*) in 1 m Distanz vom Apparat in einem großen Zimmer (Länge $8^1/_2$ m, Breite 5,8 m, Höhe 4 m). Sowohl Apparat wie Präparat stehen auf kleinen Hartholztischchen etwa 1 m über dem Fußboden.

Es wurde zunächst die Aufstellung in der Mitte des Zimmers vorgenommen, so daß die Verbindungslinie Apparat—Präparat mit der Längsachse des Zimmers zusammenfiel und sodann stufenweise Apparat und Präparat in konstanter Distanz voneinander der Seitenwand genähert. Die Resultate waren die folgenden:

Stellung	Gemessene Ionisation in Volt/Sek.	Relativwerte gegen Mitte des Zimmers
Mitte des Zimmers	1,251	1,00
Präparat 2 m von der Wand	1,251	1,00
„ 1 m „ „ „	1,260	1,01
„ 52 cm „ „ „	1,274	1,02
„ 25 cm „ „ „	1,329	1,06
„ 2 cm „ „ „	1,460	1,17

In der letzten Stellung war demnach der Effekt um fast 17 Proz. höher als in der Mitte des Zimmers.

Versuch 2. Das Präparat wurde nun so gestellt, daß die Verbindungslinie Apparat—Präparat parallel zur Mauer (also senkrecht zur Längsachse des Zimmers) gerichtet war und nun beide gemeinsam in konstanter Distanz von 1 m stufenweise der Wand genähert. Hier war der Effekt noch deutlicher.

Stellung	Volt/Sek.	Relativwerte
Mitte des Zimmers	1,251	1,00
Präparat und Apparat je 1 m von der Wand . .	1,26	1,01
Präparat und Apparat je 50 cm von der Wand .	1,307	1,05
Präparat und Apparat je 25 cm von der Wand .	1,373	1,096

Wenn die Distanz zwischen Präparat und Apparat größer ist, daher auch die von den primären γ-Strahlen getroffene, seitlich liegende Mauerfläche wächst, so wird auch die Sekundärstrahlung noch merklicher; dies ersieht man aus folgendem Versuche:

Bei diesem waren Präparat (Std. III, 30,77 mgr *Ra*) und Apparat in 2 m Distanz und wurden, wie bei dem besprochenen Versuche, stufenweise beide in konstanter Distanz voneinander der Mauer genähert.

Stellung	Ionisation in relativem Maß
Mitte des Zimmers	1,00
Präparat und Apparat je 1 m von der Wand	1,03
„ „ „ „ 50 cm „ „ „	1,06
„ „ „ „ 25 cm „ „ „	1,12

Diese Sekundärstrahlenerscheinungen oder „Wandreflexionen", wie wir sie kurz nennen wollen, wurden durch eine Reihe von weiteren Versuchen genauer studiert; hier sollen nun noch kurz die wichtigsten Ergebnisse erwähnt werden.

In allen Fällen wurde die Erhöhung der γ-Strahlen bei Annäherung an die Mauer auch dann beobachtet, wenn die Präparate mit 5 mm Blei allseitig umgeben waren. Dies ist ein Beweis dafür, daß diese sekundären γ-Strahlen nicht etwa von den primären β-Strahlen des Präparats, sondern von seinen primären γ-Strahlen erregt werden.

Diese „Reflexions"phänomene wurden nicht nur an Mauern, sondern auch an Holz, Glas, Metall usw. beobachtet. Zu diesem Behufe waren Apparat und Präparat in 1 m Distanz in der Mitte des Zimmers, wie gewöhnlich, auf kleinen Holztischchen aufgestellt und es wurden nun an entsprechenden Stativen Platten aus verschiedenem Material in horizontaler Lage als „Reflektoren" zwischen Apparat und Präparat aufgestellt (Fig. 2). Stets erfolgte eine Erhöhung des γ-Strahleneffekts um mehrere Prozent.

1) Diese Zeitschr. **14**, 610—617, 1913.

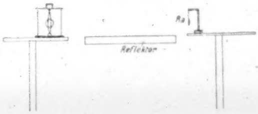


Fig. 2.

Wenn man Apparat und Präparat auf einem Tische von 2 × 1 m direkt aufstellt, so ist die γ-Strahlung um 7 Proz. höher als wenn beide in sonst gleicher Stellung getrennt auf kleinen Stativtischchen 1 m über dem Boden stehen.

Das Auflegen von Bleiplatten auf die „reflektierende" Tischfläche bringt nicht, wie man im ersten Augenblick vermuten sollte, eine Vermehrung, sondern eine Verminderung der Strahlung hervor. Es wurde daraufhin eine Reihe von Materialien (Blei, Zink, Aluminium, Glas, Holz) als Reflektoren untersucht, wobei sich bestätigte, daß in dieser Anordnung Holzplatten stärkere Sekundärstrahlung erregen als Bleiplatten. Es ergab sich z. B.

(Std. S_5, 16,63 mg *Ra* in 1 m Distanz)	Ionisation Volt/Sek.
Präparat und Apparat frei in der Mitte des Zimmers	1,25
Mit Holzplatte (10 mm dick) als Reflektor	1,29
„ Zinkplatte (d = 5 mm) „ „	1,28
„ Bleiplatte (d = 8 mm) „ „	1,26
„ Glasplatte (d = 8 mm) „ „	1,27
„ Aluminium (d = 2 mm) „ „	1,26

Die Erscheinung dürfte daher rühren, daß bei schiefer Inzidenz die primären Strahlen in spezifisch leichteren Materialien in eine längere Schicht eindringen und die erregten sekundären γ-Strahlen leichter herauskommen können.

Wir haben gesehen, daß die von einem Radiumpräparat in dem Apparat — die Überlegung gilt natürlich für jeden γ-Strahlenapparat beliebiger Konstruktion — erzeugte Ionisation durch die sekundären γ-Strahlen der Umgebung in verschiedenem Grade erhöht werden kann. Diese Tatsache bildet eine nicht unerhebliche Schwierigkeit, wenn man, wie in unserem Falle, beabsichtigt, einen Apparat in absolutem Maße auf Radium zu eichen. Denn wenn der z. B. in der Mitte eines Zimmers geeichte Apparat von dem Käufer zufällig in der Nähe einer Wand aufgestellt wird, so sind dessen Messungen durchweg Überschätzungen und die Fehler können mehr als 10 Proz. betragen.

Für unseren Zweck kam es daher darauf an, unter allen Umständen genau reproduzierbare Versuchsbedingungen ausfindig zu machen und unter diesen den Apparat auf Radium zu eichen.

Behufs dessen wurden bei sonst konstanten Versuchsbedingungen Messungen in verschiedenen Zimmern des Instituts für Radiumforschung (Ziegelbau) und des physikalischen Instituts (Eisenbetonbau) vorgenommen. Die Resultate sind im folgenden zusammengestellt:

(Präp. Std. S_5 [16,63 mg *Ra*] in 1 m Distanz. Apparat und Präparat je auf einem kleinen Hartholztischchen, 1 m über dem Fußboden.)

Ort der Messung		Ionisation Volt/Sek.
In der Mitte des großen Zimmers Nr. 38 (l = 8,40 m, b = 5,80 m, h = 4 m)	im Radiuminstitute (Ziegelbau)	1,250
In der Mitte eines normalen Zimmers Nr. 41 (l = 5,40 m, b = 5,80 m, h = 4 m)		1,255
In der Mitte eines normalen Zimmers im physikalischen Institute (Eisenbeton) (l = 5,90 m, b = 5,90 m, h = 3,80 m)		1,250
Ebenda, Versuchsanordnung gedreht um 90°		1,250
In einem schmalen Zimmer (l = 5,80 m, b = 2,50 m, h = 4 m), Apparat und Präparat je etwa 1 m von der Wand		1,266
In schmalem Gange, Apparat und Präparat in der Achse des Ganges, je 50 cm von der Wand entfernt		1,32
Im Freien, auf der großen Dachterrasse		1,23

Man ersieht, die γ-Strahlenwirkung ist in verschiedenen Zimmern mit verschiedenem Wandmaterial praktisch vollkommen gleich, so lange sowohl Präparat als auch Apparat von den Wänden überall mindestens 2 m abstehen.

Wenn also die Eichung des Apparats auf Radium unter strikter Einhaltung dieser praktischen Regel durchgeführt wird, so gilt diese Eichung für jeden anderen Ort, ohne daß man befürchten muß, daß kleine Verschiedenheiten der Umgebung die γ-Strahlenwerte beeinflussen.

Die Absolutmessungen.

Die Bestimmung der von den Radium-Standard-Präparaten in dem Apparat erzeugten Sättigungsströme geschah unter genauer Einhaltung der eben angegebenen Regel: der Apparat und das Präparat waren je am Rande eines kleinen Hartholztischchens montiert, dessen Platte 1 m vom Boden entfernt war. An einem vom Apparat ausgespannten Drahte waren die Entfernungsmarken eingeritzt.

Die ganze Anordnung stand in der Mitte der Längsachse eines 8,4 m langen Zimmers, und es wurde nur das Präparat verschoben,

jedoch nur so weit, daß es der Mauer keinesfalls näher als 2 m kam.

Die Resultate sind auf den in Wien etwa normalen Druck von 750 mm und auf 18° C umgerechnet. Der Ionisationsraum des vorliegenden Apparats beträgt 968 cm³. Bei diesbezüglichen kleinen Abweichungen anderer Exemplare müßte eine proportionale Korrektur vorgenommen werden.

Es genügt für alle praktischen Zwecke die Eichungen in den vier Distanzen 50 cm, 1 m, 2 m und 4 m vorzunehmen.

Es eignet sich:

die Distanz 50 cm für Messungen von Radiummengen bis zu etwa 7 mg Radium(metall);
die Distanz 100 cm für Messungen von Radiummengen bis zu etwa 30 mg Radium(metall);
die Distanz 200 cm für Messungen von Radiummengen bis zu etwa 150 mg Radium(metall);
die Distanz 400 cm für Messungeu von Radiummengen bis zu etwa 600 mg Radium(metall).

Viel geringere Entfernungen als 50 cm fand ich wegen des großen Gewichts der Fehler der Entfernungseinstellung ungünstig.

Rechnen wir als niedrigste, eben noch bestimmbare Ionisationswirkung etwa das Dreifache der natürlichen Zerstreuung, also etwa 60 Volt/Stunde = 0,017 Volt/Sekunde, so würde dies bei 50 cm Abstand einer Menge von etwa 0,05 mg Radium entsprechen. Dies wäre also etwa die kleinste Menge, die sich mittels des vorliegenden Apparats mit hinreichender Genauigkeit bestimmen läßt (Approximativmessungen werden wohl bis 0,01 mg Radium möglich sein).

Größere Mengen als 600 mg Radium werden selten praktisch zur Bestimmung vorkommen. Es ist natürlich sehr leicht, den Apparat für noch größere Mengen zu eichen, wenn man auf 6 m oder 8 m Distanz geht, d. h. entsprechend große Laboratoriumsräume zur Verfügung hat.

Zur Eichung wurden die Standardpräparate des Instituts für Radiumforschung benützt, welche aus reinstem Radiumchlorid bestehen (Atomgewichtsmaterial des Prof. O. Hönigschmid[1]), und zwar Std. I (7,695 mg Radium), Std. III (30,77 mg Radium), Std. IV (73,79 mg Radium) und Std. V (614,4 mg Radium), sowie zwei damit genau verglichene Präparate S_5 (16,63 mg Radium) und S_3 (3,705 mg Radium).

Die Absolutwerte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Bildet man die Produkte Sättigungsstrom × Entfernungsquadrat, so findet man dieselben von 0,5 m bis 2 m fast konstant, während bei 4 m das Produkt um etwa 6 Proz. anwächst,

Distanz zwischen Mitte des Apparats und Präparats	Sättigungsstrom erzeugt von je 100 mg Radium (Element) im Wulfschen γ-Strahlapparat
50 cm	108,6 · 10^{-3} E.S.E.
100 cm	26,78 · 10^{-3} E.S.E.
200 cm	6,66 · 10^{-3} E.S.E.
400 cm	1,766 · 10^{-3} E.S.E.

ein Zeichen, daß bei so großen Distanzen die Annäherung des Präparats an die Mauer auf 2 m bereits genügt, um eine derartige Erhöhung der Sekundärstrahlung zu bewirken. Dies tut aber, da unsere Eichung empirisch und die ganze Anordnung leicht reproduzierbar ist, der Brauchbarkeit unserer Methode keinen Eintrag.

Mit unserem Apparate lassen sich drei Arten von γ-Strahlenmessungen ausführen:

1. relative Messungen, d. h. Vergleichungen eines zu bestimmenden Präparats mit einem geeichten Präparate. Diese Vergleichungen sind, wie ich mich oftmals praktisch überzeugte, bei diesem Apparate mit einer Genauigkeit von mehr als 2 Prom. durchführbar. Der Apparat eignet sich also auch für Standardisierungszwecke;

2. halbrelative Messungen: ein mittels Radiumstandardpräparat geeichter Apparat, wie zum Beispiel der vorliegende, wird an anderen Orten dazu benützt, um Radiumpräparate ohne Vergleichsapparat zu messen. Es wird hierzu die für den Apparat genau gültige Tabelle der absoluten Stromwerte benützt (s. oben), welche empirisch die Wirkung der γ-Strahlen in bestimmten Entfernungen festlegt. Nach meinen Erfahrungen mit dem Apparate ist es möglich, solche „halbrelative" Radiummessungen auf mindestens 5 Promille genau durchzuführen. Es ist dabei nötig, den durch direkte Beobachtungen gefundenen, durch das zu messende Präparat hervorgebrachten Sättigungsstromwert auf 750 mm Druck und 18° C umzurechnen;

3. absolute Messungen. Nachdem einmal an dem vorliegenden Apparat die γ-Strahlwirkung bekannter Radiummengen in absoluten Sättigungsstromeinheiten bestimmt ist, kann jeder, der einen solchen Wulfschen γ-Strahlenapparat erwirbt, unbekannte Radiumpräparate ohne Vergleichsapparat in der Weise bestimmen, daß er ihren Stromeffekt in elektrostatischen Einheiten bei bestimmter Distanz vom Apparate mißt. Diese Messung ist natürlich nicht so genau wie die vorhergehende halbrelative Messung, denn jetzt kommen hinzu 1. Fehler der Kapazitätsbestimmung, 2. der Spannungseichung, 3. der Volumbestimmung des Ionisationsraums, welche Eichungen zwar sämtlich von der Firma Günther & Tegetmeyer in vorzüglicher und ver-

1) Wien. Ber. IIa **120**, 1650—1652, 1911.

läßlicher Weise ausgeführt werden, aber doch in ihrer Gesamtheit im ungünstigsten Falle einen Fehler von 2 Proz. veranlassen können.

Ferner werden auch die zwar sehr kleinen, aber doch möglicherweise vorkommenden Abweichungen in der Wandstärke der verschiedenen Apparate zu Fehlern Anlaß geben.

Für Radiummessungen, welche keine höhere Genauigkeit als etwa 3 Proz. anstreben, wird es genügen, nach der Eichungskurve der Firma den Sättigungsstrom zu bestimmen, den das zu messende Präparat in dem Apparat erzeugt und nach erfolgter Korrektur auf 18° und 750 mm Druck daraus nach der von mir gegebenen Absolutwerttabelle die Menge des Radiums zu rechnen.

Für solche Fälle, in denen höhere Genauigkeit (auf mindestens 5 Promille) angestrebt wird, muß der jeweilig vorliegende Wulfsche γ-Strahlapparat mittels Standardpräparaten speziell geeicht werden, was auf Wunsch der Besitzer der Apparate im Institute für Radiumforschung in Wien durchgeführt wird.

In jedem Falle bietet der neue Apparat von Wulf die Möglichkeit, Radiumpräparate zu messen, auch wenn man nicht im Besitze eines geeichten Vergleichspräparats ist. Der Apparat ist natürlich ebensogut geeignet, um Mesothoriumpräparate in der üblichen Weise nach ihren γ-Strahläquivalenten zu bestimmen.

Der Apparat ist bei der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, erhältlich. Sein Preis beträgt etwa 200 M.

II. Über eine Kompensationsmethode zur raschen Bestimmung von Radiumpräparaten nach der γ-Strahlenmethode.

Von mehreren Forschern[1]) wurden bereits Methoden erdacht, welche bei Bestimmung von Ionisationsströmen die direkte Ablesung derselben ohne die langwierigen Voltabfallsmessungen mit der Stoppuhr ermöglichen sollen. Insbesondere hat die Bronsonsche Methode der konstanten Ausschläge[2]) viel Beachtung gefunden. Bei dieser wird das Quadrantenelektrometer benützt. Ein Quadrantenpaar ist mit der Elektrode des Ionisationsgefäßes und gleichzeitig mit einem sogenannten „Luftwiderstande", d. h. einer stark ionisierten Luftkammer verbunden, in welcher Ohmscher Strom herrschen soll.

Greinacher[3]) hat kürzlich eine Modifikation dieser Methode ersonnen, welche die Verwendung eines Elektroskops anstatt des Quadrantenelektrometers gestattet („Ionometer"), doch geht hierbei ein Hauptvorteil der Methode verloren: nämlich die Ausschläge sind nicht mehr proportional der jeweiligen Ionisation, und es muß für jede Stellung des Blättchens bei der Eichung der zugehörige Ionisationsstrom erst ermittelt werden.

Ich möchte im folgenden eine sehr kompendiöse Anordnung beschreiben, bei welcher die Proportionalität des Elektrometerausschlags mit der Ionisation gewahrt ist und manche Vorteile gegenüber der gewöhnlichen Bronsonmethode bestehen.

Als Elektrometer benützte ich das Elster-Geitelsche Einfadenelektrometer, dessen in weiten Grenzen variable Empfindlichkeit vielseitige Anwendung gewährleistet[1]).

Das Prinzip ist aus der schematischen Fig. 3 ersichtlich. Das Fadensystem ist mittels eines

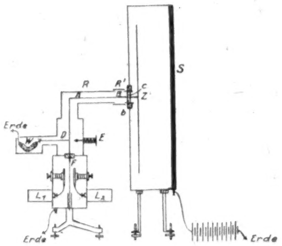


Fig. 3.

rechtwinkelig abgebogenen Stabes, der innerhalb der geerdeten Röhre R liegt, mit dem Ionisationsraum Z in Verbindung gebracht. Durch Wegschieben der Hülse R' läßt sich bei B leicht das Ionisationsgefäß an- oder abschalten. Das Gehäuse des Ionisationsraums ist mittels dreier hintereinander geschalteter Krügerschen Normalbatterien auf 300 Volt geladen. Hier ist der Ionisationsraum speziell für γ-Strahlenmessungen adaptiert: er besteht in einem großen, flachen, zylindrischen Gefäß mit horizontaler Achse (20 cm Radius), dessen Stirnwand S aus 5 mm dickem Zinkblech gefertigt ist, so daß nur γ-Strahlen eindringen können. Die Elektrode Z ist eine Kreisplatte von 15 cm Radius. Die Bernsteinisolation C ist mit einem Schutzring umgeben, der durch direktes Anstecken des Rohres R' geerdet ist.

Die Methode kann unter Benutzung ge-

1) Vgl. Rutherford, Radioactive Substances S. 102 bis 105, 1913.
2) Sill. Amer. Journ. (4) 19, 185, 1905.
3) Radium in Biologie und Heilk. 2, 137, 1913.

1) Elster u. Geitel, diese Zeitschr. 10, 664—667, 1909.

eigneter anderer Ionisationsgefäße auch für jede andere radioaktive Messung, z. B. α-Strahlen-, β-Strahlen- oder auch für Emanationsmessungen verwendet werden.

Bei D ist das Fadensystem nach dem Bronsonschen Prinzip mit einem sehr hohen Widerstande (Größenordnung $10^{10}-10^{12}$ Ohm) verbunden.

Anfangs benützte ich, wie Bronson, einen Luftwiderstand mit Polonium, dessen Intensität ich durch eine Irisblende in weiten Grenzen variieren konnte. Doch fand ich, daß bei der gewählten Form dieses Kondensators der Ohmsche Strom doch nicht ganz genau erfüllt war, und daß die Schweidlerschen Schwankungen in diesem Poloniumwiderstand merkliche Schwankungen der Fadenstellung verursachten.

Ich benutzte daher die von N. Campbell[1]) empfohlenen Flüssigkeitswiderstände. Diese wurden nach seiner Vorschrift aus einer Mischung von 10 Vol. Teilen Xylol mit 1 Vol. Teil absoluten Alkohol gefertigt. Die Mischung wurde in mit Schellack bestrichenen Glasröhrchen eingefüllt, in welche Platinelektroden eingeführt und dann zugeschmolzen wurden. Am besten bewährten sich Röhren von 3 mm Bohrung mit Elektrodenabstand von 5—20 mm.

Der Vorgang bei einer Messung ist sehr einfach: man justiert das Elektrometer vorschriftsmäßig auf möglichst erschütterungsfreier Unterlage und stellt es auf eine mäßige Empfindlichkeit ein. Ich benutzte eine Empfindlichkeit von 1 Volt = 10 Sc. T. Nach Ausschaltung des Ionisationsgefäßes wird bei D der gegen Temperaturschwankungen mittels Watte geschützte Alkohol-Xylolwiderstand W innerhalb einer geerdeten Büchse angeschaltet. Man hebt nun die Erdung des Fadensystems mittels des Erdkontakts E auf (Nullstellung) und bringt dann das Radiumpräparat Ra in die Nähe des Apparats. Sofort stellt sich der Faden auf einen bestimmten Skalenteil ein, der abgelesene Ausschlag ist bis 40 Sc. T. genau proportional der Ionisation, für größere Ausschläge ist eine kleine Korrektur entsprechend der Spannungseichkurve anzubringen.

Nach Entfernung des Präparats geht der Faden auf den Nullpunkt zurück.

Wenn man über geeichte Radiumstandardpräparate verfügt, kann man es durch Variieren der Entfernung des Präparats sehr leicht erreichen, daß der Ausschlag in Skalenteilen direkt der Anzahl der Milligramme Radium oder ganzen Vielfachen oder Bruchteilen davon entspricht.

1) Phil. Mag. (6) **23**, 668, 1912.

Durch Versuche mit den Standardpräparaten Std. I (10,11 mg $RaCl_2$ und III (40,43 mg $RaCl_2$) konnte ich mich überzeugen, daß die Proportionalität der Ausschläge genau erfüllt war. Ich brachte die Präparate meist in Entfernungen von 40 cm bis 100 cm vom Ionisationsraume an. Die Empfindlichkeit läßt sich noch erheblich steigern durch Verringerung der Kapazität im Ionisationsgefäß; die Erhöhung des Alkohol-Xylol-Widerstandes (Vergrößerung der Elektrodendistanz) oder der Elektrometerempfindlichkeit ist weniger empfehlenswert, da sich dann der Faden nur sehr langsam einstellt.

Es gelingt sehr leicht, die Vergleichung eines unbekannten Präparats mit einem Standard binnen zwei Minuten durchzuführen. Es ist natürlich darauf zu achten, daß die zwei zu vergleichenden Präparate genau in dieselbe Entfernung vom Ionisationsgefäß eingestellt werden. Bei einiger Sorgfalt kann eine Genauigkeit auf mehr als 1 Proz. erreicht werden.

Benndorf (Graz), Dorno (Davos), Hess (Wien), v. Schweidler (Innsbruck), Wulf (Valkenburg). Einige Ergebnisse von Simultanmessungen der in der Atmosphäre vorhandenen Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit. (Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen von Th. Wulf.)

Man kann der Frage nach dem Ursprung der durchdringenden Strahlung in der Atmosphäre noch von einer anderen Seite näher zu kommen suchen, als es bisher geschehen, nämlich durch Simultanbeobachtungen an verschiedenen Orten. Die Idee ist wohl zuerst von Gockel ausgesprochen worden. Wenn die Strahlung einer außerirdischen Quelle entstammt, so muß man erwarten, daß die Schwankungen an verschiedenen Orten in der Hauptsache dieselben sein werden. Es hatten sich zu diesen Beobachtungen zusammengefunden Benndorf und Veith-Graz, Dorno-Davos, Hess und Kofler-Wien, v. Schweidler und Kruse-Innsbruck und Wulf-Valkenburg (Holland). Wir waren übereingekommen, jeden Samstag stündliche und gleichzeitige Ablesungen zu machen. Das gebrauchte Instrument war überall dasselbe, das Wulfsche Gammastrahlelektrometer. In Davos kamen zwei solche Instrumente zur Verwendung, das eine mit Zink- das andere mit Kupferplatten abgeschlossen. Wien verwandte ebenfalls zwei Instrumente, beide mit Zinkgehäuse, das eine von zwei, das andere von drei Liter Inhalt. Die übrigen Stationen hatten je einen Apparat, überall frei aufgestellt; nur der Valkenburger Apparat war zum Versenken

unter Wasser schon früher in einen größeren Kasten aus verzinktem Eisenblech eingelötet.

Die Instrumente haben zwar alle Temperaturkompensation. Indes zeigte es sich, und vor allem trat das in der starken Sonnenstrahlung von Davos[1]) hervor, daß die Instrumente für die Zeit der Temperaturschwankungen eine andere Empfindlichkeit hatten. Wie kürzlich Bergwitz[2]) in einer besonderen Untersuchung dieses Umstandes zeigte, kommt das vor allem daher, daß die verschiedenen Teile der Kompensation verschieden schnell die neue Temperatur annehmen. Da wir aber erst im Verlaufe dieser Untersuchung, vor allem durch die Bemühungen von Herrn Dr. Dorno zur vollen Würdigung dieses Einflusses kamen, so seien von den bisherigen Resultaten nur jene mitgeteilt in den Hauptresultaten, auf welche der genannte Fehler nicht entstellend einwirken konnte.

Es wurden zunächst aus den 12 Beobachtungen von 8^h a. bis 8^h p. für die verschiedenen Stationen die Tagesmittel gebildet. Die Resultate sind enthalten in Fig. 1. Wie man sieht,

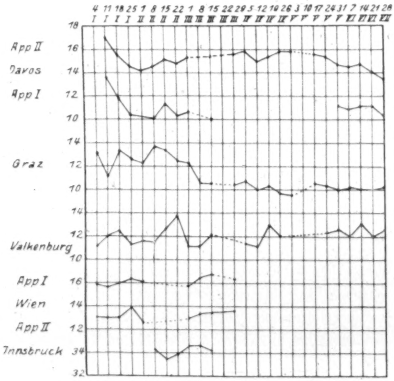


Fig. 1.

schwanken die äußersten Werte um folgende Beträge.

Davos I	3	Ionen pro Stunde und ccm
Davos II	3,6	„ „ „ „ „
Graz	4,6	„ „ „ „ „
Innsbruck	4,0	„ „ „ „ „
Valkenburg	2,0	„ „ „ „ „
Wien I	1,0	„ „ „ „ „
Wien II	1,3	„ „ „ „ „

1) C. Dorno, diese Zeitschr. **14**, 956, 1913.
2) K. Bergwitz, diese Zeitschr. **14**, 953, 1913.

Vergleicht man die Kurven der verschiedenen Stationen, so sieht man, daß nicht zwei einen auch nur einigermaßen parallelen Verlauf nehmen. Daraus folgt, daß die Ursache, welche die täglichen Schwankungen hervorbringt, nicht an allen Orten gleichmäßig wirksam ist. Mit andern Worten, die täglichen Schwankungen der durchdringenden Strahlung scheinen nicht kosmischen Ursprungs zu sein.

Einen weiteren Schluß erlaubten uns die Stationen Davos und Wien, welche mit zwei Apparaten zugleich arbeiteten. Die Kurven dieser zwei Stationen zeigen ganz unverkennbar in den Tagesmitteln einen parallelen Gang. Dieser parallele Gang scheint uns zu beweisen, daß die täglichen Schwankungen vielmehr lokalen Ursprungs sind.

Sehr wichtig wäre auch die Untersuchung der Frage, ob die zwei Kurven bei möglichster Annäherung der zwei Apparate noch vollkommner zusammenfielen, und andrerseits, wie weit man die Apparate voneinander entfernen darf, bis der gemeinsame Gang ganz verschwindet. Diese Untersuchung würde direkte Anhaltspunkte bieten für die Entfernung der Ursache der täglichen Schwankungen.

Man könnte vielleicht fragen, ob dieser parallele Gang nicht durch die oben erwähnten Temperatureinflüsse vorgetäuscht sein kann. Das glauben wir verneinen zu müssen. Denn einmal sind zu diesen Resultaten stets je 6 Werte von 8^h a. bis 2^h p. mit steigender und 6 Werte von 2^h p. bis 8^h p. mit fallender Temperatur verwandt, und sodann hat Herr Dr. Dorno durch häufige ganztägige Beobachtungen nachgewiesen, daß diese Mittelwerte in Wirklichkeit sehr nahe den ganzen Tagesmitteln (mit Einschluß der Nächte) gleichkommen. Endlich müßten sonst die hohen bzw. tiefen Strahlungswerte zusammenfallen mit Tagen von steigender bzw. fallender Temperatur. Eine dahingehende Prüfung hat gezeigt, daß das nicht der Fall ist.

Wir haben sodann den täglichen Verlauf der Strahlung untersucht. Fig. 2 zeigt die erhaltenen Werte, wobei aber gleich erwähnt werden muß, daß die verschiedenen Kurven nicht direkt miteinander verglichen werden können. Denn die Zahl der Beobachtungstage, welche zur Verfügung standen, schwankt von 24 (Graz), 22 (Davos), 21 (Valkenburg), bis zu 9 Tagen (Wien) und 5 Tagen (Innsbruck). Im allgemeinen zeigen denn auch die Kurven ein um so gespreizteres Verhalten, je geringer die Zahl der Beobachtungstage ist, ein deutliches Zeichen, daß die Beobachtungen noch nicht zahlreich genug waren, um die zufälligen Abweichungen aus dem Endresultat verschwinden zu lassen, abgesehen vielleicht von den Statio-

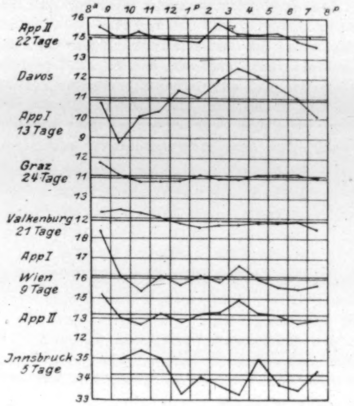


Fig. 2.

nen Graz und Valkenburg. Beide Orte zeigen am Vormittag höhere Werte, eine kleine Einsenkung gegen Mittag und nachmittags noch ein ganz flaches Maximum. In Wien sieht man sehr deutlich einen parallelen Gang in den beiden Apparaten, wenn auch die Absolutwerte der Amplituden in beiden Apparaten verschieden sind. In Davos würden die stärkeren Sonnenstrahleneffekte hier ganz zur Geltung kommen, und Herr Dr. Dorno glaubt deshalb diese tägliche Schwankung überhaupt anzweifeln zu müssen.

Die Unterschiede zwischen den höchsten und tiefsten Werten betragen bei den drei Stationen mit mehr als 20 Beobachtungstagen in Davos 1,1, in Graz 0,9, in Valkenburg 1,0 Ionen pro Stunde und ccm. Ein Unterschied zwischen Davos mit seinen 1560 m Höhe, Graz mit 360 und Valkenburg mit 80 m Seehöhe ist also nicht zu bemerken. Auf die weitere Diskussion dieser Resultate wollen wir jedoch verzichten, bis die Zahlen nachgeprüft sind.

Wir haben unsere Beobachtungen auch auf Abhängigkeit von Luftdruck, Luftdruckschwankungen, Temperatur und Windrichtung untersucht, die Resultate waren stets sehr klein und vielfach an den verschiedenen Stationen einander widersprechend, so daß wir einstweilen auf eine Publikation derselben verzichten.

Schließlich haben wir die von den Mittelwerten ungewöhnlich stark abweichenden Einzelwerte (Störungen) zusammengestellt, um zu sehen, ob sie an mehreren Stationen zu gleicher Zeit auftreten. Das Ergebnis war bisher vollkommen negativ. Unter der großen Menge der Störungen findet sich kaum eine, die sich zugleich an mehreren Instrumenten gezeigt hätte.

Wir können daher als Resultat dieser Simultanbeobachtungen bisher nur dieses aussprechen, 1. daß die Vermutung einer außerirdischen Quelle für die Schwankungen der Gammastrahlen in diesen Beobachtungen keine Stütze findet. Wenn in größeren Höhen eine solche vorhanden ist, so macht sie sich in den erdnahen Schichten der Atmosphäre nicht bemerkbar. 2. Die Schwankungen der Tagesmittel scheinen durch lokale Einflüsse hervorgebracht.

Wir haben uns vorgenommen, zunächst die Untersuchungsmethoden einwandfreier zu gestalten und die Untersuchungen dann weiter fortzusetzen.

Diskussion.

Gockel: Ich bezweifle auf Grund der Untersuchungen, die ich mit einem Apparat mit guter Temperaturkompensation ausgeführt habe, daß eine tägliche Schwankung der durchdringenden Strahlung existiert. Die Existenz einer solchen war schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Tagesmittel der durchdringenden Strahlung an den meteorologisch ganz verschiedenen Tagen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen identisch sind. Die Angaben des Wulfschen Apparats sind außerdem aus noch unbekannten Gründen von der Vorgeschichte des Apparats abhängig. Man kann sich von dieser Fehlerquelle dadurch einigermaßen unabhängig machen, daß man die Eigenstrahlung des Apparats möglichst häufig durch Eintauchen in mindestens vier Meter tiefes Wasser bestimmt.

Wulf: Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Valkenburg — es wurde das der Kürze wegen im Vortrag nicht erwähnt — ebenfalls mit einem Apparat ausgeführt, der von diesen Temperatureinflüssen frei war. Der Apparat hatte noch die freipendelnden Fäden. Ich glaube deshalb keinen Grund zu haben, die beobachteten Werte anzuzweifeln. Was die Schwankungen der Eigenstrahlung betrifft, so handelt es sich nicht etwa um Schwankungen der Empfindlichkeit des Apparats? (Gockel: Nein, das wurde untersucht.) Dann handelt es sich um ein Resultat, das theoretisch sehr bemerkenswert wäre, nämlich eine plötzliche Änderung der Eigenstrahlung. Diese Beobachtung wäre einer besonderen Untersuchung wert.

Bergwitz: Ich habe, um die genannten Fehlerquellen genauer verfolgen zu können, bei der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, einen Apparat bauen lassen, der die Größe der Ionisation in einem Wulfschen Strahler an

Ort und Stelle und in der Höhe registrieren soll. Da Temperatureinflüsse bei demselben ausgeschlossen sind, müßten ja die Registrierungen ergeben, ob plötzliche oder zeitliche Schwankungen der durchdringenden Strahlung oder auch der Eigenstrahlung der Wände der Ionisationskammer vorhanden sind. Leider kann ich die Apparatur, wie ich eigentlich erwartet hatte, hier nicht vorführen, da sie noch nicht ganz fertig geworden ist, jedoch stelle ich einige aufgenommene Abbildungen derselben gern am Schluß unserer Sitzung zu Verfügung. (Die Bilder wurden bei der Zusammenkunft der Herren vorgelegt, die sich für die durchdringende Strahlung interessieren.)

Albert Wigand (Halle S.), Das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums in verschiedenen Höhen bis 9000 m. (Aerophysikalischer Forschungsfonds Halle, Abhandlung 3.)

Es ist allgemein bekannt, daß die Wirkungen der ultravioletten Sonnenstrahlung zunehmen, wenn man in größere Höhen aufsteigt, auch wenn die Zenitdistanz der Sonne abnimmt. Zur Erklärung dieses Effektes sind zwei Ursachen denkbar: einerseits die Zunahme der Strahlungsintensität für gleiche Wellenlängen im Ultraviolett, sodann ein Hinzukommen neuer Strahlen von kürzerer Wellenlänge. Die erstere Ursache ist qualitativ sichergestellt; es fehlen jedoch noch quantitative Intensitätsmessungen in einem größeren Höhenbereiche.

Die Frage nach den Variationen der ultravioletten Grenze des Sonnenspektrums hat bereits eingehende Behandlung erfahren. Das Ergebnis der älteren Beobachtungen von Cornu, wonach die Länge des ultravioletten Sonnenspektrums mit zunehmender Höhe gesetzmäßig wachsen soll, konnte durch neuere Versuche der Herren Miethe und Lehmann[1]) nicht bestätigt werden. Cornu gelangte zu seiner Meinung durch Spektrogramme des äußersten Sonnenultravioletts, die er im Tiefland bei verschiedener Zenitdistanz der Sonne und in der Schweiz bis zur Höhe von 2570 m aufnahm (1879), und glaubte, durch die von Simony (1889) in 3700 m Höhe (Teneriffa) aufgenommenen und von ihm selbst ausgemessenen Sonnenspektren eine Bestätigung seiner eigenen Versuche zu finden. Die letzte Lichtspur hatte bei diesen Spektrogrammen die Wellenlänge:

Courtenay	170 m	294,8 $\mu\mu$	Cornu
Riffelberg	2570 „	293,2	„
Teneriffa	3700 „	292,2	Simony-Cornu.

1) A. Miethe und E. Lehmann, Berl. Akad. Ber. 1909, I, S. 268.

Die Beobachtungen von Miethe und Lehmann haben zwar die Kenntnis des Sonnenspektrums am ultravioletten Ende um etwa 1 $\mu\mu$ erweitert, ergaben jedoch im Gegensatze zu Cornu, daß eine Erhebung von 50 m (Berlin) und 116 m (Assuan) auf 4560 m (Monte Rosa) keine merkliche Verlängerung des Spektrums herbeiführt. Die Endwellenlängen waren:

Berlin	50	m	291,26 $\mu\mu$
Assuan	116	„	291,24
Zermatt	1620	„	291,36
Gornergrat	3136	„	291,10
Monte Rosa	4560	„	291,21.

Danach reicht das ultraviolette Spektrum unter günstigen Bedingungen im Tiefland ebenso weit wie im Hochgebirge. Es scheint, daß die von Cornu gefundenen Variationen dadurch zu erklären sind, daß die Intensität der Strahlen am ultravioletten Ende des Spektrums stark mit der Höhe zunimmt.

Die Kenntnis des äußersten Sonnenultravioletts, sowohl nach seiner spektralen Erstreckung und Intensität, wie auch in bezug auf die Absorptionslinien in diesem Gebiet, besitzt eine so große aerophysikalische und astrophysikalische Bedeutung, daß es mir der Mühe wert schien, in dem Höhenbereiche, der uns bei Freiballonhochfahrten nach den heutigen Verhältnissen zur Verfügung steht, das Problem von neuem in Angriff zu nehmen, ungeachtet der für spektralanalytisches Arbeiten wenig geeigneten Versuchsbedingungen im Ballonkorb und der schwierigen Lage, in der sich der Beobachter während einer Hochfahrt mit künstlicher Sauerstoffatmung und bei extrem niedrigen Temperaturen befindet.

Der Fortgang dieser, bereits seit längerer Zeit vorbereiteten Untersuchung wurde ganz erheblich gefördert, als mir im vergangenen Frühjahr Herr Prof. Miethe auf meine Anfrage hin in bereitwilligster Weise den von ihm und Herrn Lehmann benutzten Spektrographen der ersten Ausführungsform zur Verfügung stellte. Dieses Instrument ist mit Quarzlinsen und Kalkspatprismen ausgestattet und hat sich in seiner kompendiösen, stabilen Form bei relativ großer Leistungsfähigkeit im Ballon ebenso wie früher auf Reisen ausgezeichnet bewährt. Es besitzt gegenüber den von anderen Forschern zum gleichen Zwecke verwendeten Spektrographen den großen Vorzug, daß die Verschleierung der Platte mit falschem diffusem Lichte weitgehend herabgesetzt ist durch die Verwendung von zwei gekreuzten Prismen. Dies ist auch wohl allein der Grund, warum die mit diesem Apparate gewonnenen Sonnenspektren weiter ins Ultraviolett hinein reichen und auch am

Ende des Spektrums mehr Details besitzen als die Spektren von Cornu und Simony. Die Verschleierung der Platte ist ein Übelstand, mit dem alle Forscher auf diesem Gebiete gleicherweise zu kämpfen haben.

Die Intensität der ultravioletten Endstrahlen des Sonnenspektrums ist so ungemein gering im Vergleich mit der Intensität der blauen und violetten Strahlen, daß man sehr lange exponieren muß. Dabei bekommt die Platte auch durch geringe Spuren von verirrtem, falschem Licht größerer Wellenlänge einen Schleier, der das Erkennen der letzten Lichtspur am Ende des Spektrum umso schwieriger macht, je dichter er ist; denn das Auge erkennt und bewertet beim Ausmessen der Platte eine Schwärzung nach dem relativen Unterschiede.

Die Verschleierung der Platte läßt sich durch Abblenden des langwelligeren Spektrums unmittelbar vor der Platte nur wenig herabsetzen, da die Diffusion des Lichtes der überexponierten Teile des Spektrums in der photographischen Schicht von geringerer Bedeutung ist. Es sind vielmehr bei der Verschleierung hauptsächlich solche Strahlen wirksam, die an den Linsen und Prismen infolge von unvollkommener Politur zerstreut werden und den ganzen zur Verfügung stehenden Raum sehr gleichmäßig erfüllen. Die Gleichmäßigkeit des Schleiers ist sein einziger Vorzug, da sich das Spektrum deutlich vom weniger geschwärzten Grunde abhebt, und man bei einiger Übung sicher sein kann, daß die äußerste erkennbare Schwärzung wirklich nur von solchem Lichte hervorgerufen wurde, dessen Wellenlänge nach der Dispersionskurve der betreffenden Stelle der Platte entspricht.

Der Spektrograph wurde für die Quecksilberlinie 292,58 $\mu\mu$ eingestellt. Die Bestimmung der Dispersion für das in Betracht kommende Gebiet geschah mit dem Lichte einer Quarzglas-Quecksilberlampe zwischen den Linien 302,17 und 289,39 $\mu\mu$ durch mehrere Aufnahmen. Die Absorption der Kalkspatprismen macht sich erst von 265 $\mu\mu$ an bemerklich. In den Sonnenspektren diente die leicht zu identifizierende, scharfe Absorptionslinie $t =$ 299,45 $\mu\mu$ als Grundlage für die Ausmessung, indem die Abstände von t bis zu den anderen Absorptionslinien nach beiden Seiten hin und zur letzten Lichtspur auf einer Teilmaschine mit passender Beleuchtungsvorrichtung gemessen und die Wellenlängen auf der in großem Maßstabe nach dem Quecksilberspektrum gezeichneten Dispersionskurve bestimmt wurden. Die Genauigkeit ist für die Wellenlänge der schärferen Linien wenige Hundertstel $\mu\mu$, für unscharfe Linien und die letzte Lichtspur etwa 0,1 $\mu\mu$.

Die Expositionsdauer wurde bei 0,01 mm Spaltöffnung von wenigen Sekunden bis zu 10 Minuten variiert. Von einer gewissen Belichtungsdauer an, die von der jeweiligen Intensität der Sonnenstrahlung abhängt, bleibt die Länge des Spektrums auch bei längeren Expositionen konstant, während die Verschleierung zunimmt und schließlich das Spektrum scheinbar verkürzt. Für die Bestimmung der letzten Lichtspur erwies sich die hochempfindliche Schleußnersche Platte in gelber Packung als am brauchbarsten. Eine feinkörnige, weniger empfindliche Spezialplatte eines Halleschen Händlers eignete sich durch ihren Kontrastreichtum besonders für die Auswertung der Absorptionslinien.

Zahlreiche Beobachtungen ergaben, daß atmosphärische Trübungen (Dunst oder Wolken) die Ausdehnung des auf der Platte meßbaren Spektrums herabsetzen. Wenn die Sonne durch hohe, dünne Wolken scheint, so wird jedenfalls die Verschleierung der Platte durch falsches Licht erhöht und dadurch die äußerste meßbare Lichtspur nach größeren Wellenlängen verrückt. Es kann aber noch nicht entschieden werden, ob bei einer solchen Lichtschwächung durch Wolken die kurzwelligsten Strahlen wirklich relativ mehr geschwächt werden als die gesamte Lichtintensität. Am vorteilhaftesten waren für die Spektralaufnahmen die Mittagsstunden im Hochsommer. Jedoch gelangte ich auch zu anderen Tages- und Jahreszeiten (z. B. im September) unter günstigen atmosphärischen Bedingungen zu denselben kleinsten Endwellenlängen des ultravioletten Sonnenspektrums.

Im Laufe des Juli wurde eine größere Zahl von Spektralaufnahmen in Halle gemacht; jedoch war der Himmel niemals ganz klar, so daß die Verschleierung auf diesen Platten erheblich ist und die äußersten Wellenlängen kaum unter 294 $\mu\mu$ hinabreichen. Auch bei zwei Ballonfahrten am 12. und 27. Juli war das Wetter nicht besonders günstig. Während der ersten Fahrt verschleierte auch oberhalb 5000 m Höhe noch ein leichter Cirro-Stratus die Sonne. Im Verlaufe der zweiten Fahrt entwickelte sich eine ausgesprochene Gewitterstimmung, bei der die Luft bis in sehr große Höhen hinauf mit Dunst erfüllt zu sein pflegt. Der Ballon mußte auch leider, um einem Gewitter zu entfliehen, vorzeitig in 6300 m den Hochfahrtsanstieg unterbrechen und landen. Die bei diesen beiden Fahrten gewonnenen fünf brauchbaren Aufnahmen des Sonnenultravioletts ergaben folgende Werte für die letzte Lichtspur:

5000 m: 291,84 $\mu\mu$	6300 m: 291,43 $\mu\mu$
291,73	291,40.
291,36	

Diese Werte stimmen trotz der atmosphärischen Trübung, die sich wieder durch einen leichten Schleier auf den Platten bemerkbar machte, praktisch mit den von Miethe und Lehmann in verschiedenen Höhen konstant gefundenen Endwellenlängen überein.

Nach den bis dahin gewonnenen Erfahrungen schien mir der Grad des Vordringens ins äußerste Sonnenultraviolett und das nähere Studium dieses Spektralgebietes wesentlich nur davon abzuhängen, wie weit es gelingt, die diffuse Verschleierung der Platte herabzusetzen, also von der Vollkommenheit der Apparatur. Man denkt sogleich an die Verwendung von Ultraviolettfiltern. Nach unbefriedigenden Versuchen mit mehreren anderen Substanzen folgte ich einem gelegentlichen Vorschlage von Cornu und verwandte mit dem besten Erfolge ein Lichtfilter aus Bromdampf, das, in den Gang der Lichtstrahlen vor den Spalt des Spektrographen gestellt, die Strahlen vom Gelbgrün bis ins Ultraviolett, also gerade die langwelligeren, photographisch wirksamen, die hauptsächlich die Platte verschleiern, absorbiert, während es nach besonderen Versuchen die für das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums in Betracht kommenden Strahlen von 303 bis 265 $\mu\mu$ vollkommen durchläßt.

Ein Glasrohr von 20 cm Länge und 3,5 cm Weite ist an seinen offenen Enden mit einer Quarzplatte und einer plankonvexen Quarzlinse von 22 cm Brennweite verschlossen. Durch ein seitliches Ansatzrohr wird so viel flüssiges Brom eingegossen, daß der Bromdampf im Innern gesättigt bleibt. Die Linse als Kondensor wirft durch den Bromdampf hindurch ein Sonnenbildchen auf den Spalt des Spektrographen. Flüssiges Brom in dünner Schicht und auch Bromwasser sind unbrauchbar, da sie die Schärfe der Absorptionslinien vermindern und die Verschleierung der Platte nicht erheblich herabsetzen.

Der Effekt der Verwendung des Bromdampffilters war einerseits eine beträchtliche Erhöhung der Schärfe und der Helligkeitskontraste in den Aufnahmen, so daß die schon bekannten letzten Absorptionslinien mit größerer Genauigkeit ausgewertet und neue aufgefunden werden konnten; die Reproduktion und Projektion der so erhaltenen Spektren ist mit einem bisher noch nicht erzielten Detailreichtum möglich. Die Herabsetzung der falschen Verschleierung der Platte durch das Bromfilter hatte ferner zur Folge, daß nun auch in Halle im August und September wesentlich kürzere Wellenlängen in den aufgenommenen Sonnenspektren gemessen werden konnten als zuvor, und daß sich sogar kürzere Endwellenlängen ergaben, als sie Miethe und Lehmann gefunden hatten. Bei 41 in Halle (100 m Höhe) gewonnenen, ausexponierten Aufnahmen war die Wellenlänge der letzten Lichtspur kleiner als 291,85 $\mu\mu$, bei 3 von diesen kleiner als 290 $\mu\mu$. Als äußerste Grenze auf der günstigsten Platte ergab sich aus den Halleschen Aufnahmen eine Wellenlänge von **289,73** $\mu\mu$.

Nach diesem Befunde waren nun einwandfreie Aufnahmen im Ballon für große Höhen besonders wünschenswert. Ich hatte auch das Glück, noch am 9. September bei einer Hochfahrt mit selten klarem Wetter mich 2 Stunden lang in 9000 m Höhe halten und dort 12 brauchbare, ausexponierte Aufnahmen machen zu können. Es zeigte sich, daß wegen der relativ großen Intensität des Ultravioletts die Verschleierung der Platte nur gering war, weshalb die Anwendung des Bromfilters keine merklich kürzeren Endwellenlängen ergab als bei den Aufnahmen ohne Filter. Das Resultat ist, daß in 9000 m Höhe praktisch dieselbe Begrenzung des Ultravioletts besteht wie in 100 m Höhe. Die 12 bei dieser Hochfahrt in der Maximalhöhe aufgenommenen Spektren enden im Ultraviolett bei Wellenlängen, die kleiner sind als 290,75 $\mu\mu$; als kleinster Wert in 9000 m Höhe ergab sich **289,60** $\mu\mu$.

Von einer gesetzmäßigen Verlängerung des ultravioletten Sonnenspektrums mit zunehmender Höhe kann nach diesen Resultaten nicht die Rede sein. Vielmehr ergibt sich wiederum die bereits von Miethe und Lehmann gefundene merkwürdige Konstanz der Endwellenlängen, und zwar jetzt in einem Höhenbereiche von fast 9000 m. Das mehr oder weniger weite Vordringen der verschiedenen Beobachter ins Ultraviolett ist allein durch den Vollkommenheitsgrad ihrer Instrumente zu erklären. Die vorliegende Untersuchung hat dank der relativ großen Intensität des äußersten Sonnenultravioletts in 9000 m, und in 100 m Höhe durch Hinzufügung eines Bromfilters mit Kondensorlinse zu dem Spektrographen von Miethe und Lehmann eine um etwa $1^1/_2$ $\mu\mu$ größere Ausdehnung des Spektrums ergeben, als sie diese Forscher gefunden hatten.

Die Werte für die letzten Absorptionslinien von t an seien mitgeteilt, nämlich die Mittelwerte nach einer größeren Zahl ausgemessener Spektren. Sie stimmen gut überein mit den von Miethe-Lehmann und Cornu gemessenen Zahlen. Die Intensität der Linien wurde in einer zehnteiligen Skala geschätzt,

wobei für die kurzwelligsten Linien jenseits *U*, von denen sich manche nicht in allen Aufnahmen fanden, die Häufigkeit ihres Vorkommens mit berücksichtigt wurde (Intensitätszahl eingeklammert). Es ist noch hervorzuheben, daß die beiden letzten, bisher noch unbekannten Linien sich sowohl in den Aufnahmen in 9000 m Höhe wie auch in den mit dem Bromfilter in 100 m Höhe gewonnenen Aufnahmen finden; desgleichen die anschließenden langwelligeren, die von Miethe und Lehmann nur in den Aufnahmen aus 4560 m Höhe festgestellt werden konnten. Bei diesen wie bei mehreren vorangehenden Linien ist zum Teil eine weitere Auflösung gelungen.

Absorptionslinien im Sonnenspektrum jenseits der *t*-Linie.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
t 299,45 $\mu\mu$	10	294,44 $\mu\mu$	(2)
299,25	1	294,23	(3)
299,16	1	294,17	(1)
298,91	2	294,10	(1)
298,76	3	294,05	(1)
298,59	1	293,99	(2)
298,51	1	293,91	(2)
298,38	5	293,84	(2)
298,15	4	293,70	(3)
297,93	2	293,49	(1)
297,64	3	293,43	(2)
297,35	9	293,35	(1)
297,01	8	293,18	(3)
296,70	9	293,10	(3)
296,53	5	292,94	(2)
296,14	3	292,78	(2)
296,00	2	292,69	(1)
295,75	6	292,48	(2)
295,62	1	292,36	(1)
295,41	7	292,31	(1)
295,14	1	292,15	(1)
295,01	1	292,03	(1)
294,95	2	291,84	(1)
U 294,83	8	291,67	(1)
294,60	(3)	291,48	(1)
294,48	(2)	291,18	(1)

Die von Cornu behauptete Verlängerung des ultravioletten Sonnenspektrums mit zunehmender Höhe, wie überhaupt das Aufhören des Spektrums gerade bei den beobachteten Wellenlängen, wird häufig, nach einer zuerst von Hartley (1881) geäußerten Annahme, dem Ozongehalt der Luft zugeschrieben. Um diese Ozonhypothese oder die Annahme eines anderen Absorbens in der Erdatmosphäre nach den neuen Spektralaufnahmen noch aufrecht erhalten zu können, müßte man zugeben, daß die absorbierende Substanz nur in den oberen Atmosphärenschichten vorhanden sein kann, da ihre das Spektrum begrenzende Wirkung dieselbe bleibt beim Aufsteigen bis zu Höhen von 9000 m, wo man bereits mehr als $^2/_3$ der gesamten Luftmasse unter sich hat.

Nach einer anderen mitunter geäußerten Auffassung soll die zur oberen Grenze der Erdatmosphäre gelangende Sonnenstrahlung keine kurzwelligeren Strahlen enthalten als die beobachteten. In diesem Falle könnte man daran denken, daß zwar der heiße Sonnenkern Strahlen von wesentlich kürzerer Wellenlänge aussendet, daß diese aber von der kälteren Gashülle der Sonne nicht durchgelassen werden.

Schließlich verdient noch folgende Erklärung für die Begrenzung des Sonnenspektrums im Ultraviolett Beachtung. Nehmen wir an, daß von der Sonne auch Strahlen kürzerer Wellenlängen als die beobachteten mit merklicher Intensität zur Erdatmosphäre gelangen, so wird nach Rayleighs Theorie infolge der Zerstreuung des Lichts an den Luftmolekülen oder anderen kleinen Partikeln für eine bestimmte Stelle des Spektrums ein ziemlich plötzlicher Intensitätsabfall eintreten. Von einer gewissen kleinsten Wellenlänge an gestattet die Zerstreuung überhaupt nicht mehr den direkten Durchtritt des Lichtes durch die Erdatmosphäre. Findet diese Zerstreuung, wie es den Anschein hat, bereits in den oberen Atmosphärenschichten statt, so ist eine Verlängerung des ultravioletten Sonnenspektrums mit zunehmender Erhebung über den Boden, sowie auch die Auffindung von wesentlich kürzeren Wellenlängen im Sonnenspektrum (kleiner als 220 $\mu\mu$), etwa jenseits eines durch Ozon bewirkten Absorptionsbandes, in erreichbaren Höhen nicht zu erwarten.

Vielleicht wird die spektrale Untersuchung des diffusen blauen Himmelslichts im Ultraviolett nähere Aufschlüsse in dieser Frage bringen. Nach den Messungen von Dorno[1]) in Davos ist das Verhältnis der photographisch wirksamen zur photometrisch meßbaren Strahlung im diffusen blauen Licht etwa 3,5 mal so groß als im direkten Sonnenlicht, was für die spektrographischen Ultraviolettaufnahmen günstig ist. Es könnte sein, daß sich in der diffusen Strahlung des blauen Himmels kürzere Wellenlängen finden als im direkten Sonnenlicht, falls solche Strahlen bereits in den obersten Luftschichten zerstreut werden und nach vielfacher Reflexion und Beugung doch noch bis zur Erdoberfläche gelangen.

Zur Prüfung dieser Überlegungen habe ich an klaren Tagen das Ultraviolett des diffusen blauen Himmelslichts mit dem Quarzkalkspat-Spektrographen aufgenommen. Eine einzelne solche Exposition muß sich bei 0,03 mm Spaltbreite über mehrere Tage erstrecken, wobei der Apparat möglichst immer nach der blausten

1) C. Dorno, Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig 1911, S. 104.

Stelle des Himmels hin gerichtet wird. Die Spektren sind sehr kontrastreich geworden und zeigen auch ohne Anwendung des Bromfilters wenig Verschleierung, um so weniger, je reiner das Himmelsblau war. Die bisher gefundenen Endwellenlängen waren folgende:

289,87 $\mu\mu$
289,80
289,60
289,39.

Das Spektrum des diffusen blauen Himmelslichts hat also im Ultraviolett mindestens die gleiche Länge wie das des direkten Sonnenlichts. Die Versuche werden noch fortgesetzt, da die Expositionen vielleicht noch nicht genügend lang ausgedehnt worden sind.

Bei weiterem, genauerem Studium des äußersten Sonnenultravioletts wird man sich nach diesen Untersuchungen darauf beschränken können, vom Laboratorium aus in möglichst reiner Luft mit Spektrographen von größerer Dispersion und besserer Optik, als sie der den ungünstigeren Versuchsbedingungen auf Reisen und im Ballon angepaßte Apparat von Miethe und Lehmann besitzt, weitere Aufnahmen der direkten Sonnenstrahlung und des diffusen blauen Himmelslichts zu machen.

Diskussion.

Dember: Die Messungen des Herrn Wigand stimmen sehr gut mit den älteren Beobachtungen überein, und sind eine wertvolle Bestätigung dieser mit der photographischen Platte ausgeführten Beobachtungen. Ich habe im vorigen Jahre auf dem Monte Rosa den Grenzwert auf lichtelektrischem Wege bestimmt und bin auf Werte gekommen zwischen 280 und 285 $\mu\mu$ bei Benutzung eines lichtelektrischen Spektralphotometers mit Kaliumzelle. — Zur Abschätzung der Empfindlichkeit beider Methoden kann die Angabe dienen, daß es mit Hilfe Elster-Geitelscher Zellen möglich ist, in etwa 30 Sekunden einen Stern 6. Größe nachzuweisen. Wenn Sie das mit der photographischen Platte machen wollen, brauchen Sie viele Stunden. Dadurch erklärt sich, daß ich das Ende weiter im kurzwelligen Gebiet bekommen habe.

Vortragender: Ich gebe die größere Empfindlichkeit der lichtelektrischen Methode des Herrn Dember ohne weiteres zu, halte es jedoch nicht für ausgeschlossen, daß die von ihm auf dem Monte Rosa gefundene Endwellenlänge (280 $\mu\mu$) durch diffuse Strahlung im Apparat vorgetäuscht ist. Im übrigen sagt diese einzelne Messung noch nichts aus über die Frage der Konstanz der Endwellenlänge bei Höhenvariierung, worauf es ja doch hauptsächlich ankommt. Durch meine Untersuchungen ist diese Frage für ein Höhenintervall von fast 9000 m entschieden worden.

G. Lutze (Halle S.), Zusammenhang der Störungen des atmosphärischen Potentialgefälles mit den luftelektrischen Empfangsstörungen der drahtlosen Telegraphie, nach Untersuchungen am Boden und im Freiballon. (Vorgetragen von A. Wigand, Halle S.). (Aerophysikalischer Forschungsfonds Halle, Abhandlung 4.)

Die Messung des luftelektrischen Potentialgefälles erfolgt mit Hilfe eines Ausgleichers, der etwa mit den Fäden eines Wulfschen Elektrometers verbunden ist, während das Gehäuse des Elektrometers geerdet wird. Der Ausgleicher (am einwandfreiesten arbeiten die Wasserkollektoren) sucht fortwährend eine entstehende Potentialdifferenz gegen seine Umgebung aufzuheben. Vollkommen wird dieser Ausgleich erst in unendlich langer Zeit, praktisch genügend bei den am meisten im Gebrauch eingebürgerten Typen in etwa einer halben Minute erreicht. Die Meßapparatur ergibt danach einen über Bruchteile einer Minute erstreckten Mittelwert des Potentialgefälles für den betreffenden Ort und die bestimmte Zeit. Den Änderungen des Potentials, die in kürzerer Zeit sich abspielen, vermag der Kollektor nur unvollkommen zu folgen. Um die Dauer der Messungen abzukürzen, sind Ausgleicher mit kürzerer Aufladezeit konstruiert worden, vor allem die Wasserspritzkollektoren von Conrad, Smirnow und Budig, wodurch es gelang, die Aufladezeiten bis auf etwa 14 Sekunden herabzusetzen. Auch diese Kollektoren wurden nur dazu benutzt, Mittelwerte des Potentialgefälles zu bestimmen.

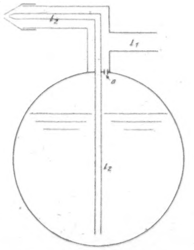
Der Anwendung eines rasch wirkenden Ausgleichers für die Feststellung eines zeitlichen Mittelwertes des Potentialgefälles stehen aber große Bedenken entgegen. Zu gewissen Tagesstunden, besonders um die Mittagszeit im Sommer, treten rasche Schwankungen im Potentialgefälle auf. Wenige um diese Stunden ausgeführte Messungen können daher ein ganz falsches Bild vom Potentialgefälle geben.

Neben den Messungen der elektrischen Dauerzustände der Atmosphäre enthält aber gerade das Studium der schnellen Änderungen und Störungen des Gleichgewichts sehr interessante Fragen.

Stellen wir uns die allgemeinste Grundfrage, zu deren Klärung die Potentialgefällemessungen beitragen können, die Frage nach dem Vorgang

der Entstehung und dem Ursprung der elektrischen Ladungen in der Atmosphäre, so muß es als eines der interessantesten Probleme gelten, eine Meßmethode ausfindig zu machen, die uns gestattet, den Prozeß des Entstehens und Vergehens der Ladungen in der Atmosphäre zu verfolgen.

Ein Ausgleicher mit sehr kurzer Aufladezeit, ein Momentankollektor, wird bei der Untersuchung solcher Fragen uns schon große Dienste leisten können. In Nr. 2 der Abhandlungen der Naturf. Ges. zu Halle S., Neue Folge, 1913, haben Herr A. Wigand und ich hingewiesen auf mancherlei Aufklärungen, die wir von einem solchen, zunächst noch als unerreichtes Ideal anzusehenden Instrument erwarten. Herr cand. phys. Breyer (Halle S.) hat nun auf meine Anregung hin einen Kollektor konstruiert, der durch eine Kombination von Druck- und Saugzerstäubung die Eigenarten des Ausgleichers von Conrad und Smirnow vereinigt, und von dem ich eine schematische Skizze im Lichtbild zeige (Fig. 1). Auf freundliche Anregungen hin, die



1. Kugelgestalt des Gefäßes ergibt bei gleichem Wasserinhalt die geringste elektrostatische Kapazität; 2. Wasserinhalt = ca. 500 cm³; 3. Wasserverbrauch = ca. $^1/_2$ cm³ pro Sek.

l_1 = Zuführungsrohr für Druckgas; l_2 = Ausflußrohr für Wasser; a = kleine Öffnung zur Verbindung von l_1 mit dem Innern des Gefäßes.

Fig. 1.

ich den Herren Kähler (Potsdam) und Budig (Berlin) verdanke, sind die Kapazitäten aller Teile der Meßapparatur, des Zuleitungsdrahtes zum Elektrometer, der Isolationen möglichst gering gehalten. Als Elektrometer dient ein solches nach Wulf, dessen Fäden eine sehr geringe Kapazitätserhöhung bedingen und sich fast momentan auf das bestehende Potential einstellen. Die Aufladezeit dieser Apparatur wurde zu 3 Sekunden bestimmt. Eine weitere Herabsetzung der Ausgleichsdauer und die dadurch notwendig werdende Registrierung der Beobachtungen konnte leider bis jetzt noch nicht durchgeführt werden, wird aber vorbereitet. Um die subjektive Beobachtung rasch vorübergehender Schwankungen des Potentialgefälles zu erleichtern, wurde der Beobachter von der Fürsorge für einen dauernden Luftstrom zur Betätigung des Wasserspritzkollektors entlastet. Eine Kohlensäureflasche sorgt für den nötigen Gasdruck. Die Untersuchungen werden durchgeführt auf der von Herrn Professor Dr. K. Schmidt zu Halle S.-Cröllwitz errichteten Physikalischen Versuchsstation.

Die Versuche des Herrn Breyer ergeben nun zunächst, daß an meteorologisch ungestörten Tagen die schnellen Schwankungen des Potentials am häufigsten zu denjenigen Stunden auftreten, wo das Potentialgefälle verhältnismäßig gering ist.

Die Schwankungen sind in diesem Falle meist oszillatorischer Natur, bestehen in raschem Anwachsen oder Abfallen, gefolgt von raschem Abnehmen oder Ansteigen des Potentials. Wir können als Ursache dieser Potentialstörungen vielleicht Ausgleichsvorgänge ansehen, wobei deren nähere Natur dahingestellt sein mag. Dann ist also zu den Tagesstunden, wo zahlreiche Ausgleichsvorgänge eintreten, das Potentialgefälle sehr niedrig.

Als weiterer interessanter Zusammenhang muß uns erscheinen, daß diese Potentialstörungen offenbar sehr eng mit den luftelektrischen Empfangsstörungen der drahtlosen Telegraphie zusammenhängen. Bekanntlich versteht man unter diesen Empfangsstörungen Geräusche, die in den Telephonen einer Station neben den von der Gegenstation gesandten Zeichen auftreten und störend wirken.

Beobachtet man gleichzeitig die schnellen Schwankungen des Potentialgefälles, die wir als „Potentialstörungen" bezeichnen wollen, und die Empfangsstörungen in der Empfangsapparatur für drahtlose Telegraphie, so bemerkt man, daß die beiden Erscheinungen zeitlich fast vollkommen zusammenfallen. Jede Potentialstörung wird von einer Empfangsstörung begleitet.

Ein typisches Beispiel für das Zusammentreffen der beiden Arten von Störungen ergibt die Beobachtung der Bildung von Gewitterkumuli oder eines heraufziehenden Gewitters. Das Potential steigt zu solchen Zeiten dauernd, aber nicht kontinuierlich, sondern in kleinen, schnellen, oft auch oszillatorischen Sprüngen an. Alle diese Sprünge sind begleitet von einem Störungsgeräusch im Telephon.

Damit erscheint die Vermutung erwiesen, die zuerst M. Dieckmann, nach ihm auch H. Mosler ausgesprochen, und der ich mich mit Herrn A. Wigand in der erwähnten Publikation angeschlossen habe, daß ein großer Teil der

Empfangsstörungen auf Potentialstörungen zurückzuführen sei. Nähere Einzelheiten darüber wird die noch nicht abgeschlossene Arbeit des Herrn Breyer geben.

Die erwähnten Zusammenhänge lassen aber zugleich die Beobachtung der Empfangsstörungen als eine wichtige luftelektrische Meßmethode erscheinen.

Man kann nun die Beobachtungen der Empfangsstörungen mit Apparaturen durchführen, die für oszillatorische Vorgänge verschieden hoher Frequenz eine unterschiedliche Empfindlichkeit zeigen, und dadurch über die Frequenz der eventuell oszillatorischen Potentialschwankungen Aufschluß zu erlangen versuchen. Man findet dann, daß bei Einschaltung eines Gleichrichters (Detektors) in die Antenne der drahtlosen Station die Störungsgeräusche viel stärker erscheinen, als wenn das Telephon direkt in die Antenne gelegt wird. Hieraus folgt, daß die Potentialschwankungen, die sich in der Empfangsstörung bemerkbar machen, oszillatorischer Natur sind, und daß ihre Frequenz jedenfalls größer ist als die Eigenfrequenz des Telephons, bei dem benutzten Instrument 2000 pro Sekunde. Die von uns in den Potentialstörungen direkt beobachteten, aber übrigens geringen Änderungen des Potentialgefälles sind hiernach Folgeerscheinungen oszillatorischer Potentialschwankungen hoher Frequenz.

Nach ihrem Zusammenhang mit dem Potentialgefälle sind die Empfangsstörungen verursacht durch lokale Störungen des luftelektrischen Gleichgewichts. Einen weiteren Nachweis dafür, daß die Empfangsstörungen lokalen Ursachen ihre Entstehung verdanken, konnte ich mit Herrn A. Wigand in der erwähnten gemeinsamen Publikation aus Beobachtungen, die im Ballon gewonnen wurden, erbringen. Es zeigte sich, daß die Anzahl und Stärke der Empfangsstörungen sich ändert mit der Luftschicht, in der die Station sich befindet. Dieses Resultat hat sich gelegentlich einiger weiterer Ballonfahrten bestätigt. Als typisches Beispiel kann ich Ihnen eine Zustandskurve, die von mir am 12. Juli 1913 auf einer Ballonfahrt bis 5400 m Höhe zwischen Bitterfeld und Marienbad ausgemessen wurde, im Lichtbild zeigen (Fig. 2). Sie sehen hier drei Kurven nebeneinander; in der ersten ist die Lufttemperatur, in der zweiten die Luftfeuchtigkeit, in der dritten sind die Störungszahlen in ihrer Abhängigkeit von der Höhe des Ballons graphisch dargestellt. Unter „Störungszahlen" verstehe ich dabei folgendes: Während dreier Minuten wird jede hörbare Empfangsstörung aufgezeichnet, wobei die Störungen, ihrer Intensität nach in 5 Stufen gewertet werden. Die Gesamtsumme der während dreier Minuten beobachteten Störungen,

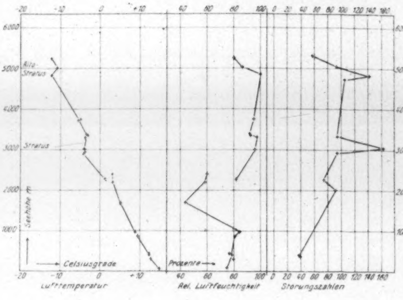


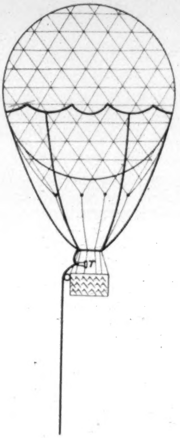
Fig. 2.

die einzelnen Störungen je nach ihrer Wertigkeit gerechnet, wird als proportional der Disposition der Atmosphäre zu Störungserscheinungen angesehen und als Störungszahl bezeichnet.

An dem Tage der Ballonfahrt bestand eine scharf ausgeprägte Schichtung in der Atmosphäre. Eine doppelte Wolkendecke (Str und A-Str) hatte sich gebildet. Sie zeigt sich in der Zustandskurve für die Temperatur in den beiden Inversionen, die bei 3000 und 5000 m auftreten. Die relative Feuchtigkeit betrug in diesen Schichten nahezu oder exakt 100 Proz. In 2300 m Höhe etwa sind die Zustandskurven diskontinuierlich gezeichnet. Trotz der sommerlichen Jahreszeit setzte hier plötzlich ein starkes Schneetreiben ein. Dadurch wird die Temperatur der Umgebung stark herabgesetzt, während die Feuchtigkeit in noch größerem Maße anwächst. Sehen wir von dieser plötzlichen Änderung ab — der Einfluß des Schneetreibens auf die Störungszahlen ist wegen nicht ausreichender Beobachtungen nicht ersichtlich —, so ergibt sich die Abhängigkeit der Störungszahlen von dem Charakter der durchstoßenen Luftschicht von selbst.

In der Nähe des Bodens sind die Zahlen sehr gering. Wie gleichzeitige Beobachtungen auf der Landstation in Cröllwitz zeigten, blieben die Störungszahlen auch während des ganzen Tages sehr klein. Bei der Annäherung an die erste Wolkendecke (Str) mehren sich die Störungsgeräusche, ein Maximum der Störungszahlen wird in den Wolken selbst beobachtet. Das gleiche tritt in der oberen Wolkendecke (A-Str) ein. In der Zwischenschicht und besonders über der zweiten Wolkendecke nehmen dagegen die Störungen ab. Mit dieser letzteren Beobachtung übereinstimmend wurden bei andern Ballonfahrten in großen Höhen stets sehr geringe Störungszahlen wahrgenommen. Es liegt nahe, hieraus auf stärkere Potentialstörungen in Wol-

ken zu schließen, was auch durch direkte Beobachtungen bewiesen zu sein scheint und nachgeprüft werden soll. Die Messungen bei der Ballonfahrt am 12. Juli wurden nur mit dem Telephon gewonnen, ohne Anwendung des Detektors. Das Lichtbild (Fig. 3) zeigt die Schaltung und die Anbringung der Ballonantenne.



T = Telephon. Die stark ausgezogenen Linien deuten Drähte der Ballonantenne an.

Fig. 3.

Zusammenfassend können wir sagen:

1. Schnelle Störungen des Potentialgefälles haben häufig oszillatorischen Charakter bei hoher Frequenz.
2. Solche lokale Potentialschwankungen werden in der drahtlosen Telegraphie als luftelektrische Empfangsstörungen wahrgenommen.
3. Freiballonversuche ergaben eine starke Zunahme der Empfangsstörungen in Wolken, im allgemeinen aber eine Abnahme mit zunehmender Höhe.

Diskussion.

Dieckmann: Ich möchte Herrn Dr. Wigand fragen, ob er über die Untersuchungen des Herrn Lutze insoweit unterrichtet ist, daß er sagen kann, ob die Empfangsstörung bei den Beobachtungen sich mehr als rauschender oder mehr als knackender Ton geäußert hat?

Vortragender: Es handelt sich im wesentlichen um knackende Geräusche; daneben kommen jedoch auch rauschende Störungen vor.

Dieckmann: Ich habe bei Beobachtungen im Luftschiff gefunden, daß in der Höhe die Knackgeräusche überwiegen. Die Empfangsstörung ist in der Höhe viel geringer als am Boden. Die rauschenden Geräusche, die man am Boden hat, fallen in der Höhe fast ganz fort; ich möchte fragen, ob sich das auch im Freiballon gezeigt hat.

Vortragender: Daß die Geräusche individuell sehr verschieden sind, haben auch wir beachtet.

Everling: Auch im Freiballon nehmen die rauschenden Töne mit der Höhe stark ab.

G. Lutze (Halle S.), Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen der drahtlosen Telegraphie längs der Erdoberfläche, nach Beobachtungen bei Freiballonhochfahrten. (Vorgetragen von E. Everling) (Aerophysikalischer Forschungsfonds Halle, Abhandlung 5.)

Der Freiballon als funkentelegraphische Empfangsstation zur Untersuchung der Intensität der von einer Sendestation erzeugten elektromagnetischen Strahlung hat vor der transportablen Landstation zwei Vorzüge: einmal die Fähigkeit, sich vom Erdboden in den Luftraum zu erheben; sodann das Fehlen einer Erdung der Empfangsantenne, deren Einfluß bei Landstationen mit dem Orte stark wechselt und bei der Auswertung der Resultate schwer zu berücksichtigen ist. Da nun in unseren Breiten die Verhältnisse an der Sendestation als praktisch konstant anzusehen sind, so ist die Empfangsintensität funkentelegraphischer Zeichen im Freiballon nur von der Übertragung durch das Zwischenmedium abhängig. Dabei verstehe ich unter Zwischenmedium die Luft und besonders den Teil der äußersten Erdrinde, der sich zwischen Sender und Empfänger befindet.

Zur Zeit liegen noch zu wenig Messungen der Intensitätsverteilung der elektromagnetischen Strahlung in der Nähe des Erdbodens vor, um über die Art der Übertragung der Wellen mit einiger Sicherheit etwas aussagen zu können. Daher habe ich eine Nachprüfung und Erweiterung der bisherigen Resultate durch Versuche im Freiballon vorgenommen.

Bei einer Nachtfahrt fand ich, daß von zwei Messungen der Lautstärke funkentelegraphischer Zeichen, die in nahezu gleicher Entfernung von der Sendestation angestellt wurden, die in geringerer Höhe ausgeführte Beobachtung auf eine größere Strahlungsintensität schließen ließ. Eine Nachprüfung dieses Resultats bei einer Hochfahrt ergab, daß die Lautstärke der von Norddeich gesandten Wellen in 6500 m Höhe etwa

halb so groß war als in 1500 m Höhe. Diese Beobachtungen wurden bereits in der Physikalischen Zeitschrift[1]) mitgeteilt. Es schien jedoch eine abermalige Nachprüfung erwünscht, und zwar aus folgenden Gründen: Bei der erwähnten Hochfahrt wurde die Lautstärke der Norddeicher Zeichen nur in 1500 m und 6500 m Höhe gemessen, und der Ballon stand bei der ersten Beobachtung über der Elbe, bei der zweiten über Kyritz und Pritzwalk in Brandenburg. Eine bevorzugte Fortpflanzung der Strahlung längs des Flußtales konnte daher das Ergebnis vorgetäuscht haben. Dazu war zu erhoffen, daß durch eine kontinuierliche Meßreihe bei langsamer Erhebung von 1000 m zu 1000 m die Abnahme der Strahlung auf ihre Gesetzmäßigkeit geprüft werden könnte.

Eine nochmalige Untersuchung wurde ermöglicht durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Kommandanten Ferrié, der während 7 Tagesstunden am Anfang jeder Viertelstunde 2 Minuten lang konstante Zeichen durch die Station Eiffelturm für drahtlose Telegraphie senden ließ. Diese Wellen wurden aufgenommen in 2 Ballonen, die gleichzeitig von Bitterfeld aus in nordöstlicher Richtung flogen. In dem einen erreichte ich unter Führung von Herrn A. Wigand 6100 m, in dem anderen, der sich in geringeren Höhen von etwa 1000 m hielt, beobachtete Herr Jenrich. Diese Messungen wurden in einem Abstand von der Sendestation vorgenommen, der von 820 km auf 1110 km wuchs.

Die Empfangsintensität wurde nach der Parallelohmmethode bestimmt und die Resultate nachträglich mit einer empfindlichen Barretteranordnung ausgewertet. Der Einfluß der tiefen Temperatur großer Höhen, der zu Änderungen in der Empfindlichkeit der Empfangsapparate führen muß, wurde durch Verwendung eines Kontaktdetektors mit Kompensation herabgesetzt und der Rest in Rechnung gezogen.

Die gleichzeitigen Beobachtungen ergaben wiederum eine starke Abnahme der Intensität der elektromagnetischen Wellen mit der Höhe. Die Lautstärke in 5500 m sinkt etwa auf den achten Teil der in 1050 m Höhe gemessenen. Die Werte beim Auf- und Abstieg stimmen gut überein.

Diese Resultate liefern den experimentellen Nachweis der von Zenneck[2]) und Uller[3]) angenommenen Oberflächenwellen. Den theoretischen Existenzbeweis hat 1909 Sommerfeld[1]) erbracht. Im Anschluß an seine Ausführungen stellen wir folgende Überlegung an:

Die Oberflächenwellen nehmen nach dem Erdinnern zu sehr rasch, nach oben hin langsamer ab. Sie sind stets begleitet von den Raumwellen, die jedoch für mittlere „numerische Entfernungen",

$$0,2 < \varrho < 2,2,$$

an Bedeutung hinter den Oberflächenwellen zurücktreten. (Die „numerische Entfernung" ist der wirklichen Entfernung proportional, wird aber von der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten der Erdoberfläche mitbestimmt.) Da viele Tatsachen darauf hinweisen, daß bei der Ausbreitung der elektromagnetischen Strahlung der Grundwasserspiegel eine große Rolle spielt, so legen wir unseren Betrachtungen die Werte für nassen Boden zugrunde.

Für die Versuche mit Norddeich als Sendestation ergibt sich dann eine numerische Entfernung von 1,1 für die Maximalhöhe des Ballons. Daher überwiegen die Oberflächenwellen stark. Bei der Erhebung von 1500 m auf 6500 m sinkt nach der Theorie die Energie der Oberflächenwellen auf $\frac{1}{2,7}$. Die Lautstärkenmessungen ergaben eine Abnahme der Intensität etwa auf die Hälfte. Bei Berücksichtigung des Einflusses der Raumwellen, die den Oberflächenwellen überlagert sind, sind also Theorie und Meßergebnis in guter Übereinstimmung.

Bei dem Versuche mit Paris dagegen beträgt die numerische Entfernung $\varrho = 2,5$. Gleichzeitig ist aber die wahre Entfernung so groß, daß der Ballon in der Maximalhöhe für Paris 9^0 unter dem Horizont steht. Die Raumwellen sind durch die Rundung der Erde abgeschirmt. Unter diesen Umständen ergibt sich eine viel stärkere Abnahme der Strahlungsenergie mit der Erhebung über dem Erdboden; die Abnahme ist für die verschiedenen Höhen im Durchschnitt dreimal so stark als bei Annahme der Konstanten für nassen, dagegen bedeutend schwächer als bei Durchführung der Rechnung für trockenen Boden auf Grund der Daten von Sommerfeld folgen würde.

Zum Schluß soll die Theorie von Sommerfeld noch geprüft werden an den Beobachtungen der Intensitätsabnahme mit wachsender Entfernung von der Sendestation. Das Dekrement ergibt sich aus den Beobachtungen zu

$$\alpha = 9,2 \cdot 10^{-3}.$$

Dieser Wert ist größer als der für nassen Boden berechnete,

1) G. Lutze, diese Zeitschr. **14**, 288—296, 1913.
2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **23**, 846—866, 1907; diese Zeitschr. **9**, 50—53, 553—556, 1908.
3) K. Uller, Diss. Rostock 1903.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **28**, 665—736, 1909.

$$\alpha = 5{,}0 \cdot 10^{-4},$$

aber bedeutend kleiner als der Wert, den man bei Zugrundelegung der Konstanten für trockenen Boden erhält,

$$\alpha = 2{,}6 \cdot 10^{-1}.$$

Dieses Ergebnis stimmt also mit den Beobachtungen über die Abnahme der Empfangsintensität mit der Höhe gut überein und stellt eine weitere Bestätigung der Theorie der Oberflächenwellen dar.

Werner Kolhörster (**Halle a. S.**), **Messungen der durchdringenden Strahlung im Freiballon in größeren Höhen.** (Aerophysikalischer Forschungsfonds Halle, Abhandlung 6.)

Messungen der durchdringenden Strahlung, wie ich solche bei drei Freiballonfahrten in diesem Sommer ausgeführt habe, waren schon vor annähernd zwei Jahren von mir geplant. Aus Mitteln des Aerophysikalischen Forschungsfonds Halle a. S. unterstützt, wurde eine Neukonstruktion des verbesserten Apparats nach Wulf zur Messung der durchdringenden Strahlung gebaut und der Apparat auf den drei Fahrten mitgenommen, die sämtlich von Bitterfeld ausgingen, die erste und die zweite in dem kleinen Ballon Bitterfeld II (630 cbm), die dritte als eigentliche Hochfahrt mit Sauerstoffatmung im Ballon Nordhausen (1680 cbm). Fahrt I und III wurden von Herrn Wigand, Fahrt II von Herrn Dr. F. Giese, Bitterfeld, geführt. Beiden Herren, besonders Herrn Wigand, möchte ich auch an dieser Stelle dafür danken.

Die erste Fahrt führte in südlicher Richtung bis in die Nähe von Schüttenhoven in Böhmen. Auf der zweiten Fahrt flog der Ballon nach Osten bis Neutomischel in Posen. Bei der dritten, der eigentlichen Hochfahrt, kamen wir von Bitterfeld bis kurz hinter Halle a. S. Die letztere Fahrt mußte wegen drohender Gewittergefahr vorzeitig abgebrochen werden, wobei der Abstieg von 6300 bis auf 300 m innerhalb von 25 Minuten vollzogen wurde.

Die Resultate der Messungen ersehen Sie aus dem Diagramm (Projektion). (cf. Tabelle). Als Abszissen sind die Differenzen der Ionenzahl/ccm

Tabelle.

Erdabstände in m	Werte der Kurve			Beobachtete Werte					
	Fahrt I	Fahrt II	Fahrt III	Fahrt I		Fahrt II		Fahrt III	
Am Boden	15,3	13,5	13,2						
				310	−1,2				
400	−1,3	−1,8	−1,3						
						500	−2,0		
				760	−1,3	600	−1,4		
800	−1,2	−2,1	−1,3						
								940	−,13
								1090	−1,2
						1000	−2,1		
1200	−0,7	−1,8	−0,9						
						1400	−1,7	1300	−0,7
						1500	−0,8	1440	−0,5
1600	−0,2	−0,6	0,0						
				1650	+0,8				
2000	+1,4	+1,1	+1,3						
				2110	+1,3	2100	+1,8	2130	+2,1
2400	+3,2	+2,6	+2,6	2400	+3,1	2400	+3,1		
				2600	+4,3	2700	+3,1	2500	+2,9
2800	+5,6	+3,6	+4,0					2900	+6,1
				3000	+7,5	3000	+3,8		
3200	+8,0	+4,5	+5,5						
				3400	+8,9	3300	+4,5		
				3500	+11,1	3500	+5,1		
3600	+10,4	+5,6	+7,2			3600	+6,1	3550	+7,0
						3800	+6,4	3800	+7,7
4000		+7,0	+9,3			4000	+6,7		
								4300	+11,4
4400			+12,3						
								4700	+14,5
4800			+16,5					4800	+15,7
								5000	+19,2
5200			+21,2					5200	+21,9
								5300	+23,6
5600			+25,7					5600	+27,5
								5800	+28,2
								5900	+27,9
6000			+30,0					6000	+28,5
								6200	+29,3

/sec aufgetragen, d. h. von den in verschiedenen Höhen gemessenen Werten sind die vor und nach der Fahrt am Boden erhaltenen Ionisierungsstärken subtrahiert. Die Differenzen aus den nach Angaben des Barometers und Aspirationsthermometers berechneten und den aus dem Profil der Fahrtlinie gewonnenen Höhen werden als Ordinaten verwandt. Das Elektrometer wurde minutenweise abgelesen und die Differenzen über 10 Minuten zur Mittelbildung unter Berücksichtigung des Barogramms möglichst so benutzt, daß nicht über zu große Höhenunterschiede zu integrieren war. Durch graphische Interpolation sind nach diesen Werten die Kurven konstruiert. Die erste und dritte stimmen bis auf 2000 m annähernd überein. Dann aber nimmt die Strahlung mit der Höhe bei der Kurve I viel stärker zu als bei der letzteren. Gleichen Höhen entsprechen z. B. in 3500 m 3 Ionen mehr nach Kurve I als nach Kurve III. So wenig wahrscheinlich auch die folgende Annahme ist — es herrschten an dem Tage der Fahrt ausgeprägte Sperrschichten — möchte ich sie dennoch, natürlich unter allem Vorbehalt, diskutieren. Die über 2400 m gemessenen Werte sind über den ausgeprägt radioaktiven Gegenden des Erzgebirges und Böhmens erhalten worden, etwa innerhalb der Strecke Annaberg-Sachorz. Man könnte also vermuten, daß durch Leeböen, wie sie bis zu diesen Höhen über dem Gebirgsrande auftreten, größere Emanationsmengen in höhere Schichten heraufgetragen worden sind. Da es sich nur um Radiumemanation bzw. *RaC* handeln kann, so erscheint die folgende Überschlagsrechnung von Nutzen, die auch Herr Hess[1]) erst kürzlich zu ähnlichen Berechnungen herangezogen hat. Sei ϱ die Menge *RaC* in ccm Luft, ausgedrückt in Gleichgewichtsmengen von *Ra* oder *Ra*-Emanation, sei ferner Q die Ionisierungsstärke, λ der Absorptionskoeffizient der γ-Strahlen in Luft und K die Evesche Zahl, so ist

$$\varrho = \frac{Q\lambda}{4\pi \cdot K}.$$

Setzen wir nun für $Q = 3$ Ionen/ccm/sec

$\lambda = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$,

$K = 4{,}5 \cdot 10^{9}$ [2]),

so wird ϱ annähernd $2400 \cdot 10^{-18}$ Curie/ccm, während der Emanationsgehalt der Luft am Erdboden im Mittel $83 \cdot 10^{-18}$ Curie/ccm[3]) beträgt. Wenn also der Überschuß von 3 Ionen durch die Wirkung von *Ra*-Emanation bzw. *RaC* bedingt sein sollte, so müßte ein annähernd 30fach höherer Emanationsgehalt der Luft als bei entsprechenden Höhen der Kurve III vorhanden gewesen sein. Dies ist zwar am Boden in der Nähe von Joachimsthal und Johanngeorgenstadt möglich, wie die Verhältnisse aber in größeren Höhen liegen, ist nach den Messungen allein nicht zu entscheiden. Es sind daher für weitere Fahrten quantitative Messungen der *Ra*-Emanation parallel zu denen der durchdringenden Strahlung geplant.

Nach den Ergebnissen dieser Fahrt wurde der Tag für den zweiten Aufstieg so gewählt, daß westliche Winde den Ballon über Gegenden führten, die in radioaktiver Beziehung als normal angesehen werden konnten. Die in Kurve II dargestellten Resultate weichen auch bedeutend von Kurve I ab. Besonders ist die starke Abnahme der Strahlung bis auf ungefähr 1600 m zu bemerken. In einer Höhe von 1700 bis etwas über 1900 m lagerte eine dicke Wolkenschicht. Die unter den Wolken erhaltenen Werte sind auffallend klein. In den Wolken selbst wurde ein verhältnismäßig hoher Wert gefunden. Herr Gockel[1]) hat schon früher eine derartige Zunahme der Zerstreuung in den Wolken erhalten. Von 2000 bis 2600 m fällt die Kurve II mit Kurve III fast zusammen, bleibt dann aber immer mehr hinter dieser zurück, so daß in 4000 m 2,2 Ionen/ccm/sec weniger vorhanden sind. Da das Aneroid über 2000 m nicht mehr funktionierte, so sind hier die Höhenangaben nach der Barographenkurve erhalten, die durch zweimalige Eichung mit Quecksilberbarometer im Tempo des Aufstiegs ausgewertet wurde. Trotzdem möchte ich die Sicherheit der Höhenangaben nur auf ± 100 m schätzen. Immerhin ist es beachtenswert, daß unterhalb der geschlossenen Wolkendecke die Ionisierungsstärke um 1 Ion/ccm/sec hinter der der beiden anderen Kurven zurückbleibt. Sollten die Wolken bei ihrer Entstehung den *Ra*-Gehalt der Luft in sich aufgenommen haben? Nach unserer Formel müßte dann die Luft den annähernd zehnfachen Betrag als den normalen verloren haben. Vielleicht ist folgende Deutung möglich. Die Wolkenschicht, in der sich eine größere Menge von *RaC* befindet, absorbiert einen Teil der von außen kommenden durchdringenden Strahlung. Die Wirkung der von dem *RaC* in der Schicht ausgehenden γ-Strahlen wird dagegen erst bei größerer Annäherung an diese bemerkbar, so daß dadurch auch das schnellere Anwachsen der Ionenzahlen über 1600 m zu erklären wäre.

1) Hess, diese Zeitschr. **14**, 610, 1913.

2) Ich habe K für meinen Apparat ähnlich wie Herr Hess bestimmt, kann aber den Wert noch nicht angeben, da das zur Eichung benutzte *Ra*-Präparat eben jetzt erst im Institut für Radiumforschung in Wien mit dem Standardpräparat verglichen wird. Der angegebene Wert dürfte den tatsächlichen Verhältnissen wohl entsprechen, vgl. Hess, l. c.

3) Eve, Phil. Mag. (6) **21**, 28, 1911.

1) A. Gockel, diese Zeitschr. **11**, 280, 1910.

Der geringere Anstieg über 2600 m ist vielleicht auf mangelndes Dichthalten der mechanischen Ladevorrichtung zurückzuführen, die bei der Prüfung nach der Fahrt zwar bis 200 mm Überdruck noch dicht blieb, aber bei 300 mm nicht mehr. Eine Differenz von 2,2 Ionen in 4000 m gegen Kurve III würde einen Verlust von ungefähr 100 ccm Luft unter Atmosphärendruck bedeuten, der bei mehr als zweistündigem Verweilen in dieser Höhe wohl eintreten kann.

Die Höhen bei der dritten Fahrt sind mit Quecksilberbarometer festgestellt worden. Ich möchte diese Kurve als die bisher bestgelungene Messung betrachten, zumal irgendwelche Zweifel an der Undichtigkeit des Apparats ausgeschlossen erscheinen, da er nunmehr mit der magnetisch-mechanischen Ladevorrichtung versehen und fest verlötet worden war. Die außerordentlich starke Zunahme der Ionenzahlen über 4000 m bestätigt die einzige Messung des Herrn Hess[1]) in 5000 m Höhe.

Der zu den Messungen verwandte Apparat hat die Form des von den Herren Wulf und Hess neuerdings vorgeschlagenen γ-Strahlelektrometers, eines Zylinders mit vertikaler Achse. Das nutzbare Luftvolumen beträgt 3560 ccm, den 160 Teilen der Skala entsprechen im Durchschnitt 130 Volt. Statt der mechanischen Ladesonde ist eine magnetisch-mechanische angebracht, die übrige Anordnung entspricht dem verbesserten Strahlungsapparat nach Wulf. Folgende Fehler sind vermieden: 1. Der Apparat hält inneren Überdrucken bis 500 mm *Hg* stand und ist dabei absolut dicht. 2. Die Angaben des Elektrometers sind bis zu Drucken von 500 mm *Hg* vom Druck unabhängig. Auf die weiteren Fehlerquellen des Apparats einzugehen, würde zu weit führen, zumal diese nur mit wenigen Zehntel Skalenteilen in Betracht kommen. Dagegen möchte ich der Temperaturkompensation noch einige Worte widmen. Zerstreuungsmessungen, die im Schatten einer dicken Wand und hierauf unmittelbar daneben im vollen Sonnenscheine ausgeführt wurden, ergaben nur innerhalb der ersten Minuten nach Einbringen des Elektrometers in die Sonne oder in den Schatten größere Schwankungen in den Differenzen über 1 Minute Zeitdauer; bei solchen über 10 Minuten war ein Einfluß kaum bemerkbar. Bei größeren Temperaturunterschieden können allerdings derartige Fehlerquellen bedeutender ins Gewicht fallen. Für die anderen in Auftrag gegebenen Strahlungsmesser wird daher ein neues Prinzip in der Temperaturkompensation verwandt, das, wie ich hoffe, einwandfreiere Resultate in dieser Beziehung liefern dürfte. Schließlich möchte ich noch auf eine Fehlerquelle bei dem Apparat hinweisen, die durch elastische Nachwirkung in den Fäden und wechselnde Empfindlichkeit des Elektrometers bedingt ist.

Wenn auch den Messungen der durchdringenden Strahlung, besonders im Freiballon, noch mannigfache Fehler anhaften — ich möchte den Fehler meiner Messungen auf 10 bis 15 Proz. schätzen — so dürften doch durch das vorgelegte Material die früheren Beobachtungen bis in ungefähr 4500 m Höhe bestätigt und die starke Zunahme der Strahlung bis zu der erreichten Höhe von 6300 m zum ersten Mal mit einigermaßen einwandfreiem Instrumentarium gemessen sein. Die Annahme, daß der Ursprung dieser durchdringenden Strahlung nicht in den bekannten radioaktiven Stoffen der Erde oder der Atmosphäre zu suchen ist, gewinnt dadurch bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Weitere Messungen in noch größeren Höhen sind in Vorbereitung, wobei beabsichtigt ist, die Richtung der Strahlung und ihren Absorptionskoeffizienten zu ermitteln.

[1]) Hess, diese Zeitschr. **13**, 1084, 1912.

Diskussion.

Gockel: Ich darf vielleicht zu den Ausführungen des Herrn Vortragenden bemerken, daß ich in neuerer Zeit ebenfalls Messungen der durchdringenden Strahlung in verschiedenen Höhen gemacht habe, und zwar auf Gletschern, und ich bin da zu demselben Resultat gekommen: die Strahlungen nehmen in mittleren Höhen beträchtlich zu gegenüber der Strahlung am Erdboden. Wenn man den Apparat einmal auf den Gletscher aufstellt, dann in einer Eisspalte und dann wieder auf dem Gletscher, so macht man sich unabhängig von der Eigenstrahlung des Apparats. Man bekommt dann die von oben kommende Strahlung als die Differenz der an den beiden Standorten erhaltenen Werte.

Vortragender: Vorhin bemerkte Herr Gockel, daß er keine tägliche Periode bei seinen neuesten Messungen erhalten hat. Nach den allerdings noch sehr wenigen Messungen der durchdringenden Strahlung (ca. 50 Tage zu 6 Stunden), die ich mit meinem Apparat ausgeführt habe, bekomme ich ebenfalls keine ausgeprägte Periode. Im übrigen habe ich auch Messungen in Wassertiefen bis 3,50 m vorgenommen.

Bergwitz: Es ist eine Diskrepanz vorhanden zwischen den Worten des Herrn Vortragenden und den letzten Worten von Herrn Wulf, der eine von außen herrührende Strahlung anzweifelte. Ich stehe auf demselben Standpunkt und kann mir eine Zunahme der

durchdringenden Strahlung mit der Höhe eigentlich nicht gut erklären. Es ist zu fürchten, daß immer noch Temperatureinflüsse dahinter stecken. In einer Arbeit[1]) habe ich ja den Einfluß der Temperatur auf den Wulfschen Apparat beschrieben, und es muß daraus geschlossen werden, daß die Ionisation in der Kammer scheinbar zunimmt, wenn die Luft in derselben warm wird. Abgeschlossene Gasmengen in großer Höhe erhitzen sich bekanntlich, und so kommen vielleicht die Beobachtungen zustande, von denen der Herr Vortragende uns berichtete.

Vortragender: Herr Bergwitz hat selbst nachgewiesen, daß beim Wulfschen Strahlungsapparat abnehmende Temperatur höheres Potential vortäuscht. Ich verweise auf meine dahingehenden direkten Versuche mit gleichem Ergebnis. Auf den beiden ersten Fahrten lag die Temperatur des Apparats schätzungsweise zwischen -5^0 und $+20^0$, auf der dritten mag sie in 5000—6000 m Höhe bis auf -10^0 gesunken sein. Denn der Apparat wurde so kalt, daß ich ihn nicht mit der bloßen Hand berühren durfte, ohne die Ablesungen zu stören. Nach ihren Resultaten müssen meine Schlüsse a fortiori gelten.

1) Diese Zeitschr. **14**, 953, 1913.

E. Everling (Halle a. S.), Beobachtung und Theorie der durch Reflexion erzeugten Lichtsäulen. (Aerophysikalischer Forschungsfonds Halle, Abhandlung 7.)

Das Problem, über das ich Ihnen nunmehr berichten will, steht nicht in so engem Zusammenhange mit der Luftfahrt. Denn Lichtsäulen sind eine Erscheinung, die man auf der Erde täglich beobachtet und wohl gerade deshalb selten beachtet. Das Spiegelbild einer Lichtquelle auf bewegtem Wasser, rauhem Eis, feuchtem Straßenpflaster und vielen anderen matten Gegenständen ist nur wenig in der Richtung senkrecht zur Einfallsebene, aber sehr stark in der Einfallsebene vergrößert. Auf den beiden ersten Lichtbildern[1]) ist die Säulenform deutlich ausgeprägt, wenn auch verzerrt durch die Unregelmäßigkeiten der Wasserfläche. Dieselbe Erscheinung nimmt man im Freiballon in größeren Höhen wahr. Das Spiegelbild der Sonne auf den Eiskristallen einer Wolke, die „Untersonne", ist nicht kreisrund, sondern etwa elliptisch und zeigt zuweilen schwanzartige Fortsätze in der Längsrichtung. Das ist auf dem einen der folgenden drei Photogramme deutlich zu erkennen. Auch an Sonne und Mond selbst kann man gelegentlich Lichtsäulen beobachten.

1) Hier zeigte der Vortragende sechs Lichtbilder.

Will man diese Erscheinungen im Laboratorium herstellen, so darf man nicht zu matte Flächen wählen, damit die Reflexion nicht zu diffus und das Spiegelbild nicht zu groß wird. Am besten gelangen die Aufnahmen des Spiegelbildes einer kreisförmigen Lichtquelle von der Rückseite eines Zeißschen Aluminiumschirmes. Das folgende Diapositiv zeigt die dabei auftretende Figur. Die Säulen an der Lichtquelle selbst erhält man sehr schön bei der Betrachtung der Lichtquelle durch eine mit Öl benetzte Mattglasscheibe.

Gemeinsam mit Herrn Wigand[1]) (dem ich auch die Photogramme verdanke) habe ich nun versucht, die beschriebene Erscheinung zu erklären, und zwar auf Grund der Annahme, daß die rauhe Fläche aus einer großen Anzahl von ebenen Elementen verschiedener Neigung besteht, von denen jedes wie ein idealer Spiegel reflektieren soll. Nun wirft ein Spiegel mit einer bestimmten Neigung gegen die Horizontale, wenn er in der Vertikalebene durch Auge und Lichtquelle steht, in viel größerem Abstande von einem mittleren Orte (an dem ein horizontaler Spiegel die Reflexion bewirken würde) das Bild der Lichtquelle in das Auge zurück, als wenn er sich außerhalb jener Vertikalebene befindet. Durch die Auffassung der rauhen Fläche als Feld ebener Spiegel ist also die Entstehung der Lichtsäulen im Prinzip geklärt.

Ich habe aber außerdem noch den Versuch gemacht, das Problem rechnerisch zu lösen. Dazu habe ich zunächst angenommen, daß die Lichtquelle punktförmig sei. Dabei ergab sich nach zwei verschiedenen Methoden, daß die Elementarspiegel einer bestimmten Neigung, die eine Reflexion des Lichtes in das Auge bewirken sollen, auf einer Fläche sechster Ordnung liegen müssen.

Zur Prüfung der meisten Fälle wird es aber genügen, anzunehmen, daß die Spiegelelemente in einer Ebene, der XY-Ebene eines rechtwinkligen Parallelkoordinatensystems, liegen, und daß ihre Neigung gegen die Horizontale umso häufiger auftritt, je kleiner sie ist. Dann ergibt sich eine Schar von Kurven sechster Ordnung für die verschiedenen Werte der Neigung der Elemente gegen die Horizontalebene, und diese Kurvenschar stellt zugleich die Helligkeitsabstufung innerhalb der Lichtsäule dar.

Für den speziellen Fall, daß Lichtquelle und Auge gleich hoch über der rauhen Fläche

1) A. Wigand und E. Everling, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 237—239, 1913.

liegen, ergibt sich eine Kurvenschar mit folgender Gleichung:

$$\{(x^2 + y^2 + e^2)^2 - \\ - 4\,x^2\,e^2 \sin^2\vartheta\}\,\{y^2 - e^2 \cdot tg^2\,\chi \cdot \cos^2\vartheta\}\,\cos^4\chi + \\ + x^2 e^4 \cdot \cos^4\vartheta = 0.$$

Dabei bedeutet χ die Neigung der Spiegelelemente gegen die Horizontale, und die Koordinaten des Lichtpunktes und des Auges sind

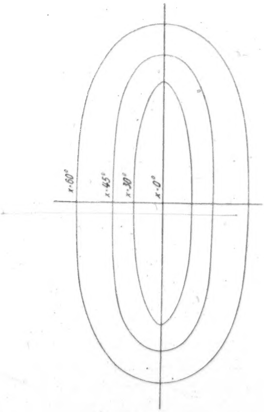
$$(+\,e \cdot \sin\vartheta, 0, +\,e \cdot \cos\vartheta)$$

bzw.

$$(-\,e \cdot \sin\vartheta, 0, +\,e \cdot \cos\vartheta).$$

Die Kurven der Schar liegen daher symmetrisch zu den Koordinatenachsen. Statt jeder Diskussion gebe ich ein schematisches Bild einiger Kurven der Schar und zwar für die Verhältnisse des zuletzt vorgeführten Photogrammes, nämlich

$\vartheta = 70^0$, und für die Werte $\chi = 0^0, 30^0, 45^0, 60^0$,



Man erkennt, daß die gezeichneten Kurven die Gestalt und Helligkeitsabstufung der beobachteten Lichtsäulen wiedergeben.

Ein weiterer wichtiger Spezialfall ist der einer unendlich fernen Lichtquelle. Für diesen Fall ergibt die Theorie auch die zuerst von Wigand[1]) beschriebenen und photographierten „Schwänze"; ferner divergente Linien, wie man sie z. B. auf rauhem Eise beobachtet. Wenn man aber eine räumliche Verteilung der Elementarspiegel zuläßt, wie sie z. B. in Eiswolken vorliegt, und wenn man die Ausdehnung der Lichtquellen in Rechnung setzt, so wird die Untersuchung sehr kompliziert.

1) A. Wigand und F. Schwab, diese Zeitschr. **13**, 677—684, besonders 679, 1912.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch ein schattenwerfender Körper auf einer rauhen Fläche ein verlängertes Bild gibt. Herr Wigand und ich beobachteten diese Erscheinung vom Freiballon aus an dessen Schatten, der auf einen See fiel. Diese „Schattensäulen" stellen keine direkte Umkehrung der Lichtsäulen dar. Sie sollen aber ebenso wie jene Phänomene noch näher untersucht werden.

Nachtrag bei der Korrektur: Von Herrn Professor Dr. A. Galle (Potsdam) wurden Herr Wigand und ich in dankenswerter Weise darauf aufmerksam gemacht, daß der Grundgedanke zur Erklärung der Lichtsäulen bereits 1840 von J. G. Galle (Pogg. Ann. **49**, 255 ff.) angegeben worden ist. Wir bedauern, daß wir trotz eifrigen Suchens diese den Fachgenossen zur Zeit kaum bekannte Tatsache nicht früher bemerkt haben.

H. Dember (Dresden), Über die Erzeugung weicher Röntgenstrahlen.

Das Ziel der Untersuchung, über die ich hier kurz berichten möchte, war, die Energiemenge zu messen, die gerade hinreicht, einen Röntgenimpuls hervorzubringen.

Wenn ein Elektron im äußersten Vakuum die Potentialdifferenz V durchläuft, so speichert es einen Energiebetrag $\varepsilon \cdot V$ auf, wo ε die Einheitsladung bedeutet. Es braucht daher zur Messung der fraglichen Schwellenenergie nur die kleinste Potentialdifferenz gemessen zu werden, die an ein Röntgenrohr angelegt werden muß, damit gerade noch Röntgenstrahlen entstehen.

Mit einem gewöhnlichen Röntgenrohr läßt sich das Ziel nicht erreichen. Zwar kann man, wie dies Seitz[1]) getan hat, durch starke Verkürzung der Entladungsbahn, d. h. Verkleinerung des Rohrs oder auch durch Erhöhung des Gasdrucks, weiche Strahlen hervorbringen, mindestens muß dann aber die Spannungsdifferenz gleich der Summe von Anoden- und Kathodenfall sein — tatsächlich liegt die Grenze tiefer — wobei noch für die Messung zu berücksichtigen ist, daß bei Anwesenheit merklicher Gasreste die Energie eines Kathodenstrahlteilchens nicht mehr durch den Ausdruck εV gemessen wird, weil das Teilchen durch die Zusammenstöße verhindert wird, die ganze Potentialdifferenz V frei zu durchlaufen.

Einen anderen, geeigneteren Weg haben

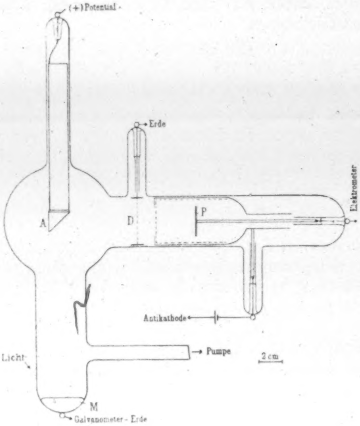
1) W. Seitz, diese Zeitschr. **6**, 756, 1905, vgl. auch E. Everling, Diss. Halle 1912.

zuerst Wehnelt und Trenkle[1]) eingeschlagen. Sie ließen einen Kathodenstrahl aus einer Wehneltschen *CaO*-Elektrode auf eine Tantalantikathode fallen und konnten die beim Aufprall entstehenden Röntgenstrahlen auf photographischem Wege bis 400 Volt hinunter nachweisen. Später gelang es Wehnelt mit der gleichen Methode, Röntgenstrahlen auch noch mit 220 Volt zu erhalten. Ganz neuerdings erhielt Whiddington[2]) ebenfalls mit Hilfe von Kathodenstrahlen, die von einer Wehneltkathode ausgingen, Röntgenstrahlen bis zu einer Spannungsdifferenz von 90 Volt, und zwar waren diese nicht an einer festen Antikathode, sondern durch den Aufprall auf die noch vorhandenen Gasreste entstanden.

In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1911 habe ich eine Methode beschrieben, die es erlaubt, sehr weiche Röntgenstrahlen mit Hilfe von Elektronen zu erzeugen, die durch die Einwirkung ultravioletten Lichts auf eine blankgeschabte Magnalium- oder Kupferplatte hervorgerufen wurden. Während es zuerst nur gelang, bis hinunter zu 250 Volt zu kommen, konnte ich mich im Anschluß an die früheren Beobachtungen davon überzeugen, daß es mit der beschriebenen Anordnung[3]), nur mit einem empfindlicheren Elektrometer und größerer Stärke des lichtelektrischen Elektronenstroms möglich war, Röntgenstrahlen mit Sicherheit noch bei 65 Volt zu verfolgen; hierbei diente blankgeschabtes Magnalium als Kathode und Platin als Antikathode.

Die Abhängigkeit der Lage dieser Grenze von der Empfindlichkeit des Meßinstruments und der Stromstärke des erzeugenden Kathodenstrahls wies darauf hin, daß die zur Erzeugung eines Röntgenstrahls notwendige Schwellenenergie noch tiefer liegt.

Um eine möglichst große Dichte der Kathodenstrahlen zu erhalten, wurde metallisches Kalium zur Kathode gewählt und in der gewöhnlichen Weise in die Zellen eingefüllt. Auf diese Weise ließ sich die Stärke des primären lichtelektrischen Elektronenstroms um das mehr als hundertfache steigern. Die Belichtung geschah durch das Glas der Zellen hindurch mit einer Quarzquecksilberlampe, wobei eine Glaslinse die Lichtstrahlen auf die Kaliumoberfläche konzentrierte. Zur Beschleunigung der lichtelektrischen Elektronen lag zwischen *A* und *M* (siehe Figur) eine Potentialdifferenz, so daß die Elektronen auf die mit Platinblech bedeckte Antikathode *A* aufprallten. Die hierbei an der Oberfläche von *A* erzeugten Röntgenstrahlen trafen die in einem elektrostatisch fast vollständig geschlossenen Faradayzylinder hineinragende und mit Platinblech bedeckte Metallplatte *P*. Eine lichtelektrische Erregung (+ - Aufladung) der Platte *P* durch das sichtbare Licht, welches die Glaswand des Rohrs passiert hatte, war nicht merklich. Hierin liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Verwendung ultravioletten Lichts. Die Einrichtung des Faradayzylinders war die gleiche, wie sie in der früheren Veröffentlichung beschrieben worden ist, nur war die Isolation des Trägers von *P* nicht durch eingekitteten Bernstein bewirkt, sondern die Verbindung nach außen ging durch einen in die Glaswand eingeschmolzenen Platindraht. Durch sehr sorgfältige äußere und innere Reinigung des Glasrohrs ließ sich auch so eine hinreichende Isolation erreichen.



Die Verwendung der niedrigen Spannungen bot einen großen Vorteil in der Möglichkeit, die früher benutzte Influenzmaschine durch eine Batterie kleiner Akkumulatoren zu ersetzen. Erst hierdurch ist ein kontinuierlicher Strom gesichert, während bei der Influenzmaschine kurzdauernde Potentialschwankungen selbst bei guter Regulierung durch empfindliche automatische Spitzennebenschlüsse oder dergleichen kaum vollständig zu vermeiden sind.

Ein Wulfsches Elektrometer diente zur Messung der an die Antikathode *A* angelegten positiven Potentiale. Bevor die Röntgenstrahlen von *A* aus in den Faradayzylinder eintreten konnten, mußten sie ein feines Platindrahtnetz *D* passieren, das bei den endgültigen Versuchen

1) A. Wehnelt und W. Trenkle, Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen **37**, 312, 1905.
2) R. Whiddington, Cambr. Proc. **17**, 144, 1913.
3) H. Dember, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 601, 1911.

geerdet war, während der Faradayzylinder das Potential der Antikathode plus einem Zusatzpotential von 2 bis 8 Volt erhielt. Die Kaliumkathode M war durch ein empfindliches Drehspulengalvanometer zur Beobachtung des lichtelektrischen Stroms geerdet. Durch diese gesamte Schaltungsart war es unmöglich gemacht, daß an der Antikathode reflektierte Elektronen nach P gelangen konnten, ebenso wenig negative Ionen, die trotz des geringen Druckes — der mit Hilfe in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle ständig aufrecht erhalten wurde — durch Stoßionisation entstanden waren. Die positiven, durch Stoßionisation erzeugten Ionen kamen zwischen dem Platindrahtnetz und dem Faradayzylinder in ein Gegenfeld, so daß sie nicht nach P gelangen und eine positive Erregung vortäuschen konnten.

Um die an P durch den Dorn-Effekt entstehenden positiven Ladungen nachzuweisen, stand die Platte P mit einem Bronsonwiderstand in Verbindung, an dessen Enden die durch die Strömung entstehende Potentialdifferenz mit einem Quadrantelektrometer gemessen wurde.

Die folgende Tabelle gibt eine Beobachtung wieder. Hierbei und bei den folgenden Versuchen war das Potential des Faradayzylinders um 2 Volt höher als das der Antikathode.

Tabelle 1.

Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom [1])	Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom
56,8	$96{,}0 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-15}$ Amp.	17,0	0
45,5	42,5	15,1	0
36,0	16,2	13,1	0
20,4	5,9	0	0
18,7	1,7		

Während bei 20,4 Volt angelegter Spannung der von der Platte P abfließende Strom einen Ausschlag von 5,9 ergibt, war er bei 18,7 Volt gerade noch mit Sicherheit konstatierbar, dagegen bei 17,0 Volt unmerklich, ebenso bei 0 Volt. Das gleiche Resultat wurde erhalten, nachdem die Oberfläche durch Fortdestillation der obersten Schicht erneuert worden war, und ebenso an einer zweiten Röhre, die sich von der ersten durch verschiedene Längsdimensionen unterschied.

Die beiden letzten Versuche sprechen dagegen, daß die Spannung 18,7 Volt durch die Dimensionierung des Rohrs oder durch die Empfindlichkeit der elektrischen Meßanordnung bedingt ist.

1) Bezogen auf gleichen lichtelektrischen Strom, der von der Größe 10^{-7} bis 10^{-6} Amp. war.

Tabelle 2 (schwaches Licht).

Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom	Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom
55,5	$52 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-15}$ Amp.	17,0	0
20,4	1,9	0	0
18,7	0,4		

Tabelle 3 (starkes Licht).

Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom	Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom
57,9	$>400 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-15}$ Amp. (aus der Skala)	17,0	0
		0	0
20,4	15,7		
18,7	1,0		

Die vorstehenden Messungen (Tabelle 2 und 3) sind mit veränderter Lichtstärke, d. h. mit verschiedenen Intensitäten der primären lichtelektrischen Kathodenstrahlen ausgeführt. Die Lichtstärken — durch die lichtelektrischen Ströme gemessen — standen fast genau im Verhältnis von 1 : 2.

Bei den obigen Messungen betrug die Elektrometerempfindlichkeit $1340 \frac{\text{Skalenteile}}{\text{Volt}}$. Diese Empfindlichkeit wurde durch Vermehrung des Nadelpotentials auf $3350 \frac{\text{Skalenteile}}{\text{Volt}}$ erhöht. Eine mit der erhöhten Empfindlichkeit ausgeführte Messung ist in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom	Potentialdifferenz in Volt	Positiver Strom
20,4	$11{,}7 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-15}$ Amp.	17,0	0
18,7	1,0	0	0

Aus allen diesen Messungen folgt, daß es in der benutzten Anordnung nicht gelingt, Röntgenstrahlen unter 18,7 Volt angelegte Potentialdifferenz hervorzurufen. Berücksichtigt man die Kontaktpotentialdifferenz K/Pt, die etwa von der Größe 2,8 Volt ist[1]), was daraus geschlossen ist, daß Kaliumzellen im Dunkeln dieses Potential annehmen, und wird für die Anfangsgeschwindigkeiten der lichtelektrischen Elektronen der Wert 1,0 Volt eingesetzt[2]), so ist die tatsäch-

1) H. Thirring, diese Zeitschr. **14**, 406, 1913. Eigene orientierende Messungen ergaben 2,5 Volt.
2) O. W. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. (6) **24**, 575—594, 1912, messen an Natrium für λ 366 $\mu\mu$ den Wert 1,0 Volt als „wahre" Anfangsgeschwindigkeit.

lich auf die lichtelektrischen Elektronen wirkende Potentialdifferenz:

$$(18{,}7 + 1{,}0 - 2{,}8)\,\text{Volt} = \underline{16{,}9\,\text{Volt}},$$

es sind daher zur Erzeugung eines Röntgenimpulses mindestens

$$4{,}77 \cdot 10^{-10} \times \frac{16{,}9}{300} = 26{,}9 \times 10^{-12}\ \text{erg.}$$

notwendig.

Wendet man die von W. Wien[1]) und J. Stark[2]) auf die Röntgenstrahlemission angewandte, aus der Planck-Einsteinschen Quantentheorie erhaltene Gleichung $\varepsilon V = h \cdot \nu$ auf den obigen Wert an, so ergibt sich die Wellenlänge λ der von den lichtelektrischen Elektronen erzeugten Röntgenstrahlung zu

$$\lambda = 300\,\frac{h \cdot c}{\varepsilon V} = 74{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{cm} = 74{,}5\ \mu\mu.$$

Es sind dieses hiernach Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge nahe an die des Reflexultraviolett (120 bis etwa 90 $\mu\mu$) heranreicht[3]).

Die Frequenz der Strahlen, welche der Wellenlänge 74,5 $\mu\mu$ entspricht, fällt in das Gebiet der Eigenfrequenzen der Gase. Nach C. und M. Cuthbertson[4]) sind die nach der Dispersionsformel

$$\mu - 1 = \frac{c}{n_0^2 - n^2}$$

für verschiedene Gase berechneten Eigenfrequenzen n_0 und die dazu gehörigen Wellenlängen λ_0 die folgenden:

Tabelle 5.

	$n_0^2 \cdot 10^{-27}$	λ_0 in $\mu\mu$
Luft	16125	74,7
Sauerstoff	12804	83,4
Wasserstoff	12409	85,2[5])
Stickstoff	17095	72,6

Die aus obigen Versuchen errechnete Wellenlänge von 74,5 $\mu\mu$ fällt durchaus in das Gebiet dieser Zahlen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Messungen, von einer Luftfüllung ausgehend, in einem Wasserstoffvakuum ausgeführt worden sind.

1) W. Wien, Götting. Nachr. 1907, S. 598.
2) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 881, 1907.
3) Über einen erfolgreichen Versuch, von der Seite des ultravioletten Lichts in das Gebiet dieser kurzwelligen Strahlen einzudringen; vgl. P. Lenard und C. Ramsauer, Heidelb. Ber. 1910, 31. Abh.
4) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London **83**, 151, 1910.
5) Für Wasserstoff findet John Koch, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik **8**, Nr. 20, 1912 den Wert 88 $\mu\mu$; vgl. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4) **41**, 536, 1913; W. Meißner, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 540, 1913, erhält für λ_{H_2} 25,16 $\mu\mu$.

Herr Sommerfeld[1]) spricht die Vermutung aus, daß die Mindestenergie, welche zur Erzeugung eines Röntgenimpulses notwendig ist, gleich der Ionisierungsarbeit ist und zwar geleistet an dem Atom, das die Bremsung des Elektrons bewirkt. Die obigen Versuche scheinen diese Vermutung zu stützen, da die Ionisierungsspannungen der gewöhnlichen Gase nach Lenard u. a. etwa bei 10 Volt liegen.

Die beobachtete sehr weiche Röntgenstrahlung entsteht, wenn man sich dieser Ansicht anschließt, durch die Verzögerung der lichtelektrischen Elektronen in der Gashaut, welche die Antikathode bedeckt.

Die Methode der Erzeugung der primären Elektronen auf lichtelektrischem Wege scheint ein Mittel an die Hand zu geben, die große Lücke im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem kürzesten Ultraviolett und den durchdringenden Röntgenstrahlen auszufüllen.

1) A. Sommerfeld, Congrès Solvay, Brüssel 1911; ersch. Paris 1912, S. 377.

Diskussion.

Zemplén: Der Vortragende benutzt die Gleichung $\varepsilon V = h\nu$ zur Bestimmung der Frequenz und zur Berechnung der Energie der Röntgenstrahlen. Ich glaube, die Gleichung sei nicht ganz richtig, denn sie stützt sich auf die Voraussetzung, daß die ganze Energie der Kathodenstrahlen in Röntgenstrahlenenergie übergeht. Diese Voraussetzung ist aber nicht erfüllt, denn ein großer Teil der Energie wird als Wärme absorbiert. Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß bei diesen weichen Strahlen die ganze Energie des Kathodenstrahlelektrons in Röntgenenergie übergeht. Ich betrachte diese sehr schönen Versuche des Herrn Dember als einen neuen Beweis meiner in der Physikalischen Zeitschrift (15. Mai d. J.) veröffentlichten Behauptung, daß die Quantentheorie auf die Erscheinungen der Röntgenstrahlung nicht anwendbar ist. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Frequenz der Demberschen Röntgenstrahlen sich der Größenordnung nach nicht bedeutend von denjenigen unterscheidet, die bei den Interferenzerscheinungen benutzt worden sind, dann kommen aber Energiemengen für die Energie eines Röntgenimpulses heraus, die viel kleiner sind, als die aus der Quantentheorie berechneten minimalen Energiemengen.

Vortragender: Ich weiß natürlich nicht, ob der Umsatz der Energie 100 Proz. beträgt, aber jedenfalls gibt diese Formel eine Orientierung, und mehr wollte ich nicht erreichen.

Zemplén: Bei Versuchen, die z. B. von Wien und Fräulein Carter angestellt worden

sind, allerdings mit härteren Röntgenstrahlen, ist das Verhältnis des Umsatzes ein ganz anderes; nur etwa ein Tausendstel der Energie hat sich in Röntgenstrahlenenergie umgewandelt. Der Nutzeffekt der Strahlung ist außerdem proportional der Spannung an der Röhre, dürfte also bei den Demberschen Strahlen ungeheuer klein sein.

Rubens: Die Gleichung gibt natürlich nur eine Grenze. Bei verschiedenen Elektronen kann die Abgabe von Strahlungsenergie eine ganz verschiedene sein. Bei manchen wird sich die Energie nahezu vollständig in Strahlungsenergie umwandeln, bei anderen geschieht die Umwandlung ausschließlich in Wärme.

H. Gerdien (Berlin), Der Luftgeschwindigkeitsmesser der Siemens & Halske A.-G. (Nach gemeinsam mit Dr. R. Holm durchgeführten Untersuchungen.)

Vor einigen Jahren unternahm ich es, auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Dr. W. v. Siemens, einen Geschwindigkeitsmesser für Gas- oder Luftströme zu schaffen, welcher folgende drei Eigenschaften in sich vereinigen sollte:

1. Kleine Einstellzeit (Momentananzeige).
2. Abwesenheit aller bewegten, mit Reibung und Trägheit behafteten Teile am Orte der Messung.
3. Fernanzeige der Meßresultate auf erhebliche Entfernung.

Es erschien mir von vornherein vorteilhaft, zur Lösung dieser Aufgabe den Energieaustausch eines elektrisch geheizten Leiters mit dem strömenden Medium heranzuziehen; es kann dann die Änderung der Temperatur des Mediums, oder vorteilhafter derjenigen des Heizkörpers unmittelbar durch eine elektrische Messung (Widerstand, Spannung, Stromstärke, Leistung) zur Geschwindigkeitsanzeige verwertet werden. Die Durchsicht der Literatur ergab, daß diese Methode schon von anderer Seite gelegentlich zur Messung von Luftgeschwindigkeiten vorgeschlagen wurde.

Zur Ausführung eines wirklich brauchbaren Meßinstruments ist es aber meines Wissens bisher nicht gekommen. In der Tat stößt man bei der Ausarbeitung dieser Methode auf Schwierigkeiten, die in einer ausführlichen Abhandlung dargestellt werden sollen, deren wesentlichste die folgende ist:

Benutzt man etwa als Heizkörper einen dünnen Draht mit hohem Widerstandstemperaturkoeffizienten, der zum Zweck einer empfindlichen Widerstandsmessung etwa in eine Wheat-

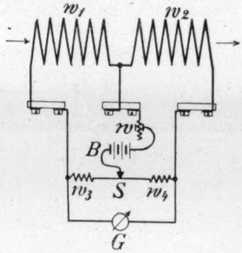


Fig. 1. $w_1 w_2$ Hitzdrahtzweige, $w_3 w_4$ konstante Brückenzweige, w Regulierwiderstand, B Batterie, S Schleifkontakt zum Abgleichen der Brücke, G Galvanometer.

stonesche Brücke (Fig. 1) eingeschaltet ist, so zeigt die Brücke, selbst wenn man einen der Vergleichszweige aus einem Draht von demselben Temperaturkoeffizienten herstellt, eine erhebliche Temperaturabhängigkeit. Es ist ganz unmöglich, die Nullpunktswanderung des Brückeninstruments innerhalb zulässiger Grenzen zu halten, sobald man den Hitzdraht in einem für Erreichung der notwendigen Empfindlichkeit erforderlichen Betrag mit Strom belastet.

Diese Schwierigkeit verschwindet sofort, sobald man den Vergleichszweig der Brücke in bezug auf seine elektrischen und thermischen Eigenschaften dem eigentlichen Meßzweig möglichst vollkommen gleich macht, was am besten durch völlige Identifizierung aller Dimensionen und des Materials — also vollkommene Symmetrie der Ausführung für beide Zweige — geschieht. Dieses läßt sich z. B. erreichen, indem man die beiden Hitzdrähte in zwei Kammern eines gut leitenden Gehäuses einschließt, von denen nur die eine, den Meßzweig enthaltende, dem Luftstrom ausgesetzt wird, während die andere den Vergleichszweig in ruhendem Gas enthält (Zweikammersystem).

Wir haben gefunden, daß eine andere Anordnung in mancherlei Hinsicht noch bessere meßtechnische Eigenschaften hat, als die eben angedeutete. Diese jetzt definitiv von uns verwendete Anordnung enthält die beiden temperaturempfindlichen Widerstandszweige der Brücke innerhalb einer Kammer eines gut wärmeleitenden Gehäuses nebeneinander in vollkommener Symmetrie ausgespannt; der Luftstrom wird so durch die Kammer geleitet, daß er zunächst an dem einen Widerstandszweig vorbeistreicht und dann erst an dem anderen („Einkammersystem"). Der Luftstrom kühlt so bei mäßiger Geschwindigkeit den zuerst getroffenen Zweig stärker ab als den zweiten, welcher sich in einem schon vorgewärmten

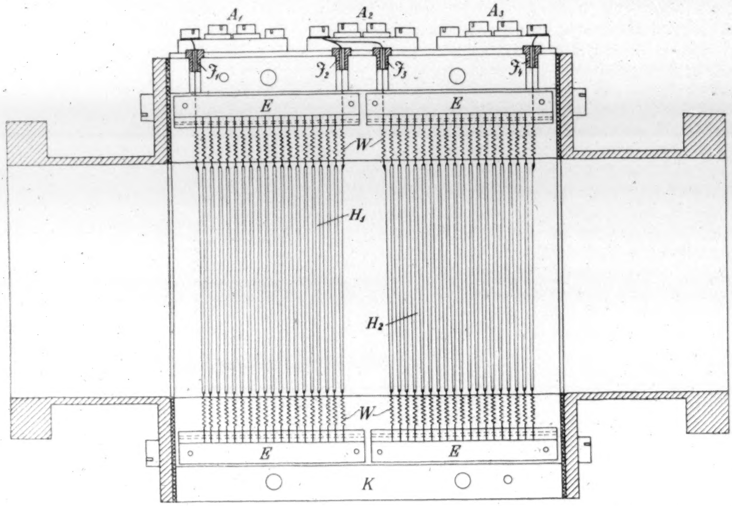


Fig. 2. $H_1 H_2$ Hitzdrahtsysteme, W Spannfedern, E isolierende Elfenbeinleisten, K Kupferplatte.

Luftstrom befindet; es entsteht so eine allein von der Luftgeschwindigkeit abhängige Widerstandsdifferenz zwischen beiden Brückenzweigen, welche das Brückengalvanometer ausschlagen läßt. Die Skala des letzteren kann bei vorgeschriebener Belastungsstromstärke direkt in Luftgeschwindigkeiten geeicht werden.

Die konstruktive Durchbildung dieses Meßprinzips hat für die Kammer mit den beiden Hitzdrähten zu folgender Ausführungsform geführt (vgl. Fig. 2).

Die beiden temperaturempfindlichen Brückenzweige bestehen aus dünnem Platindraht und sind in Zickzackwindungen nebeneinander in der Symmetrieebene eines aus massiven Kupferplatten hergestellten Gehäuses ausgespannt. Die einzelnen Windungen der beiden Hitzdrähte werden durch kleine, an isolierenden Elfenbeinleisten aufgehängte Spannfedern aus Platiniridiumdraht unter einer solchen Zugspannung gehalten, daß sie unabhängig von den bei der Messung vorkommenden thermischen Dilatationen stets genau in der Symmetrieebene des Gehäuses schweben, auf welche sie einjustiert sind. Nur so läßt sich eine praktisch brauchbare Unveränderlichkeit der Nullage des Brückeninstruments bei den hier vorkommenden Erwärmungen der Meßzweige (diese werden um etwa 50° über die Lufttemperatur erwärmt) erreichen. Zugleich gewährleistet diese Konstruktion eine sehr geringe thermische Trägheit der Hitzdrahtsysteme, für welche der Wärmeaustausch mit schlechten Wärmeleitern auf ein Minimum reduziert ist, so daß in der Tat keine merklichen Unterschiede zwischen Momentan- und Dauerausschlägen des Instruments für eine bestimmte Geschwindigkeit bestehen.

Für Meßzwecke brauchbar ist bei gegebenen Dimensionen des Hitzdrahtapparates nur ein bestimmter Geschwindigkeitsbereich (Fig. 3); bei wachsenden Geschwindigkeiten wird mehr und mehr auch der zweite Brückenzweig ge-

Fig. 3. Eichungskurven: ausgezogene Kurve-Abszisse; Geschwindigkeit in m/sec, gestrichelte Kurve-Abszisse: Druckdifferenz am Staukörper in mm Wasser; Ordinaten: Galvanometerausschlag.

kühlt, so daß die Widerstandsdifferenz zwischen beiden Zweigen und damit der Galvanometerausschlag sich einem Maximum annähern, nach dessen Überschreitung bei sehr großen Geschwindigkeiten schließlich, sobald beide Widerstände auf die Lufttemperatur abgekühlt sind, die Differenz und der Galvanometerausschlag verschwinden. Man bleibt bei den Messungen zweckmäßig unterhalb des Maximums, welches übrigens für den hier vorliegenden Apparat bei einem Luftstrom von etwa 40 ccm pro Sekunde erreicht wird. Für andere Gase als Luft ergeben sich natürlich andere Eichungen des Instruments.

Da die Wärmeleitfähigkeit der Gase bis zu sehr kleinen Drucken vom Gasdruck unabhängig ist, so ist auch die Temperaturerhöhung der Hitzdrähte bei gegebener Belastung in einem bestimmten Gase und damit auch die Empfindlichkeit des Instruments unabhängig vom Druck. Da der Kühleffekt in einem bestimmten Gas (bei konstantem c_p) nur von der Masse des in der Zeiteinheit vorbeistreichenden Gases abhängig ist, so muß der Apparat, unabhängig vom Gasdruck, die pro Sekunde durchströmende Gasmenge anzeigen; Versuche haben dieses bestätigt.

Handelt es sich darum, den Apparat zur Messung von Gasströmen in Röhren von großem Querschnitt oder z. B. zu Windmessungen in der freien Atmosphäre brauchbar zu machen, so verwendet man den Hitzdrahtapparat zweckmäßig im Nebenschluß zu einem Rohrteil von bekanntem Strömungswiderstand, oder man schließt ihn durch Rohrleitungen an einen dem Gasstrom ausgesetzten Staukörper an; das letztere Prinzip hat sich besonders bewährt. Der Staudruck an der Vorderseite einer zweckmäßig geformten Stauscheibe und ebenso der an ihrer Rückseite auftretende Saugdruck sind dem Quadrat der Gasgeschwindigkeit proportional; sorgt man dafür, daß in den angeschlossenen Rohrleitungen und dem Hitzdrahtapparat Poiseuillescher Strömungszustand herrscht, so ist die Geschwindigkeit im Hitzdrahtapparat proportional der Differenz zwischen Stau- und Saugdruck, und damit proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit im Außenraum.

Wir haben bei der konstruktiven Durchbildung dieses Prinzips den wesentlichen Teil des Strömungswiderstandes an eine bestimmte Stelle verlegt und diese als temperaturempfindliches Ventil ausgebildet; man kann so die an sich vorhandene Temperaturabhängigkeit der Messung (herrührend von dem Einfluß der Temperatur auf den Staudruck, die innere Reibung des Gases und den elektrischen Teil der Meßvorrichtung) fast vollkommen kompensieren; die konstruktive Durchbildung des temperaturempfindlichen Ventils zeigt Fig. 4;

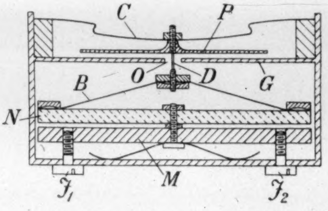


Fig. 4. Temperaturkompensation: *P* Ventilplatte, *G* Ventilsitz, *C* Feder, welche *P* von *G* zu entfernen strebt, *B* temperaturempfindliches Metallband, *N* Nickelstahlbalken, *O* Öffnung für den Luftdurchtritt in dem Ventilsitz, *D* Verbindungsstift zwischen *P* und *B*, *M* Messingbalken, $J_1 J_2$ Justierschrauben.

bei dieser sind ebenfalls alle mit Reibung behafteten Mechanismen vermieden.

Von den Anwendungen, die der Hitzdraht-Luftgeschwindigkeitsmesser bisher gefunden hat, ist der sogenannte Anemoklinograph die wichtigste. Bei diesem Apparat sind zwei Hitzdrahtapparate durch eine Windfahne um eine vertikale Achse drehbar angeordnet, so daß die mit dem einen Apparat verbundene Stauscheibe zur Messung der Windgeschwindigkeit stets mit ihrer Normale gegen den Wind gerichtet wird. Die Form der Stauscheibe ist die einer flachen Kreisscheibe mit verhältnismäßig hohem Rand; diese Form ist für die Windgeschwindigkeitsmessung gewählt worden, weil sie bis zu Winkelabweichungen von 25° der Windrichtung gegen die Normale nur etwa 1 Proz. Änderung in der gemessenen Windgeschwindigkeit zeigt. Es treten also durch eine verhältnismäßig fehlerhafte Einstellung des Apparates auf die Windrichtung nur sehr kleine Fehler in der Windgeschwindigkeitsmessung auf.

Der zweite Hitzdrahtapparat ist mit einem ebenfalls stets gegen den Wind gerichteten Staukörper verbunden, welcher zylindrischen Querschnitt hat und mit zwei symmetrisch zur Horizontalebene durch die Achse des Zylinders nach vorn gegen den Wind gerichteten spaltförmigen Öffnungen versehen ist. Dieser zweite Apparat reagiert also nur auf Abweichungen der Windrichtung von der Horizontalen. Natürlich ist sein Ausschlag außer von der Windneigung auch noch von der Windgeschwindigkeit abhängig. Mißt man aber die letztere durch simultane Ablesungen an dem ersten Apparat, so läßt sich in einfacher Weise die Neigung des Windes gegen die Horizontale bzw. die

Vertikalkomponente der Windgeschwindigkeit ermitteln (vgl. Fig. 3 und Fig. 5).

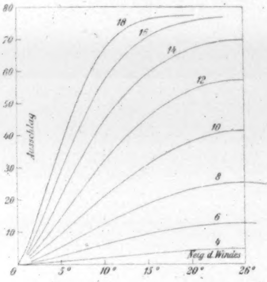


Fig. 5. Kurvenschar zur Ermittlung der Windneigung: Kurven für die Windgeschwindigkeiten 4 bis 18 m/sec; Ordinaten: Ausschläge am Neigungsinstrument, Abszissen: Neigung des Windes.

Der drehbare Teil des Anemoklinographen ist mit einer einfachen elektrischen Vorrichtung zur Fernanzeige der Windrichtung ausgestattet, so daß man also in der Lage ist, alle drei Komponenten des Windvektors auf eine erhebliche Entfernung anzuzeigen. Allerdings ist die Momentananzeige nur für die Windgeschwindigkeit und die Windneigung erreicht, da die Einstellung der Windfahne auf die Windrichtung naturgemäß mit Trägheit und Reibung behaftet ist. Man kann sich jedoch durch einen einfachen Versuch davon überzeugen, daß auch die Windrichtungsanzeige bei mäßigen Windstärken eine schon verhältnismäßig vollkommene ist, indem man den vorderen Staukörper, der gewöhnlich zur Anzeige der Neigung dient, um einen Winkel von 90° um die Windrichtung dreht. Dann zeigt das an den Staukörper angeschlossene Meßinstrument in leicht ersichtlicher Weise die tatsächlichen Abweichungen der augenblicklichen Windrichtung von der jeweiligen Einstellung des drehbaren Teils an; solche Abweichungen kommen hauptsächlich bei kleinen Windgeschwindigkeiten vor, bei welchen die von der Windfahne ausgeübten Drehmomente relativ klein werden.

Für das Studium der sogenannten Windstruktur genügt nun im allgemeinen nicht die Augenablesung der Meßinstrumente; es ist für ein eingehenderes Studium unbedingt notwendig, selbstregistrierende Apparate zu verwenden. Wir benutzen für diesen Zweck statt der Galvanometer mit Zeigerablesung drei Oszillographen-Meßschleifen, welche auf einem mit einigen Millimetern pro Sekunde fortbewegten Streifen photographischen Papiers registrieren.

Über die Resultate, die mit diesem Apparat bisher gewonnen wurden, wird an anderer Stelle berichtet werden; es unterliegt schon jetzt keinem Zweifel, daß sie für die Flugtechnik von erheblicher Bedeutung sind.

Chr. Füchtbauer und Curt Schell (Leipzig), Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien.

Sucht man quantitative Gesetze für die Intensität der Spektrallinien zu ermitteln, so empfehlen sich zunächst die Absorptionslinien, denn bei der Emission ist das Problem deshalb viel verwickelter, weil alle Änderungen gleichzeitig die Erregungsbedingungen verändern. So kann man z. B. niemals den Druck ändern, ohne das gesamte Verhalten einer Entladung in einer Vakuumröhre zu ändern. Zur Untersuchung der Absorption wurden bisher meist Flammen verwendet[1]). Diese haben den großen Nachteil, daß man ebenfalls die äußeren Bedingungen nicht genügend variieren kann, außerdem dürfte es fast unmöglich sein, die Bedingungen genau zu reproduzieren. Andere Autoren haben zur Untersuchung der optischen Konstanten die Dispersion[2]) benutzt. Das hat den großen Übelstand, daß man gekittete Endflächen verwenden muß, was wieder ein Kühlen der Enden bedingt. Man kann also bei dieser Methode niemals die ganze Dampfmenge der gewünschten Temperatur gleichmäßig aussetzen. Außerdem dürfte es sehr schwer sein, die Konstanten naher Linien eines Linienpaares getrennt zu erhalten. Ferner verzichtet man praktisch von vornherein auf die Ermittelung der Dämpfung. Dieselbe ist zwar in den Formeln zunächst enthalten, könnte aber daraus doch nur ungenau bestimmt werden, so daß man sich meist absichtlich in das Gebiet der zu vernachlässigenden Dämpfung begeben wird. Man erhält also dann von den zwei Konstanten der Drudeschen Theorie nur die Zahl der schwingenden Elektronen. Deshalb haben wir für unsere Versuche, die vor allem eine vollkommene Definition des Objektes anstrebten, die Absorption bevorzugt und Röhren benutzt, die vollständig in einem Ofen von konstanter Temperatur lagen und zur besseren Durchsicht mit aufgeblasenen Enden versehen waren. Man muß nun zunächst der Linie eine solche Breite geben, daß die Auflösung des Aufnahmeappa-

1) Vgl. z. B. Iwanow, diese Zeitschr. **13**, 1116, 1912.

2) Vgl. z. B. P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 209, 1910, **85**, 58, 1911; R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **8**, 293, 1904; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. (4) **38**, 249, 1912.

rates genügt. Dies hat man vollkommen in der Hand bei Benutzung der von Füchtbauer[1]) an dem Beispiel der Jodlinien entwickelten Methode. Damals wurde mit dem Stufengitter gezeigt, daß indifferente Gase die Bandenlinien des Jods verbreitern, auch wenn der Dampfdruck und die Temperatur des Jods die nämliche bleibt wie vorher. Wir füllten unsere Röhren mit Stickstoff, der durch glühendes Kupfer von Sauerstoff und durch ein Phosphorsäurerohr von Wasserdampf befreit war. Die Röhre wurde zunächst an der Gaedepumpe ausgepumpt; hierauf wurde das Natrium, welches vorher zur Reinigung schon einmal destilliert und in einem Röhrchen mit abgebrochener Spitze enthalten war, in die Versuchsröhre hineindestilliert. Dann wurde der Stickstoff eingelassen, der Druck an einem Manometer abgelesen und hierauf die Röhre abgeschmolzen. War der Druck höher als Atmosphärendruck, so wurde das Abschmelzen dadurch ermöglicht, daß eine an die Röhre angeblasene Kugel in flüssigen Sauerstoff getaucht wurde.

Als Methode kam nur die Methode der photographischen Photometrie in Betracht, und zwar in der von Koch[2]) beschriebenen Ausbildung. Es wird also die Erscheinung auf eine Platte photographiert, auf welche man nachher mit der gleichen Expositionszeit kleine Rechtecke druckt, deren Intensität durch Blenden in bekannter Weise variiert ist. Man photometriert dann Erscheinung und Intensitätsmarken mit dem Hartmannschen Photometer. Zeichnet man dann eine Kurve, welche die Keilstellungen des Photometers und die zugehörigen Intensitäten enthält, so kann man auch eine Kurve zeichnen, welche als Abszisse z. B. die Schwingungszahlen und als Ordinate die zugehörigen durchgelassenen Lichtintensitäten enthält. Das Verhältnis der kleinsten zur größten Ordinate gibt sofort den Wert $n\varkappa$ an der Stelle stärkster Absorption. Andererseits rechnet man die durchgelassene Intensität aus für die Stelle, an der $n\varkappa$ auf die Hälfte seines größten Wertes gesunken ist. Die Länge der Abszisse zwischen den zwei Punkten, die zu dieser Ordinate gehören, gibt sofort das Halbwertsintervall ν'. Wir bedienen uns zur theoretischen Berechnung der Drudeschen Theorie, und zwar in der Form, die ihr Voigt in seinem Buche über Magneto- und Elektrooptik gegeben hat. Fig. 1 soll zur Erläuterung der Bezeichnungen dienen. Die Abszissen (Frequenzen) μ sind von der Stelle größter Absorption aus nach beiden Seiten po-

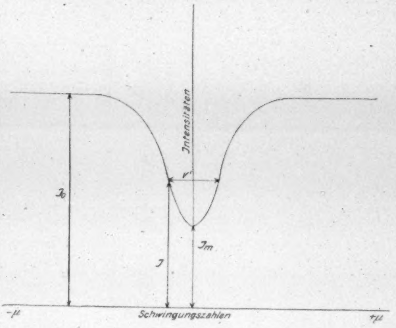


Fig. 1.

sitiv und negativ gerechnet. Ordinaten sind die Intensitäten. I_0 sei die Intensität, welche ohne Absorption am Ort der photographischen Platte herrscht, I_m die Intensität im Maximum der Absorptionslinie. I ist die Intensität an den Stellen, wo die Absorption auf die Hälfte gesunken ist. Für diese Stellen ist $\mu = \frac{\nu'}{2}$, ν' das Halbwertsintervall. Ist i die durchgelassene Intensität im allgemeinen Fall, l die Länge der Röhre, λ die Wellenlänge im Vakuum, so gelten die folgenden Beziehungen:

$$\frac{i}{I_0} = e^{-4\pi\frac{l}{2}n\varkappa}.$$

Bezeichnen wir den Exponenten für die Halbwertsstelle mit $-q$, so ist er nach deren Definition für das Maximum $-2q$. Also

$$\frac{I}{I_0} = e^{-q}; \quad \frac{I_m}{I_0} = e^{-2q};$$

also

$$I = \sqrt{I_0 I_m} \tag{1}$$

$$(n\varkappa)_m = \frac{\lambda}{4\pi l} ln \frac{I_0}{I_m}. \tag{2}$$

Für die theoretische Verwertung dieser von jeder Hypothese unabhängigen Größen $(n\varkappa)_m$ und ν' dienen die folgenden Beziehungen (nach Voigt):

$$m\varphi'' + h\varphi' + k\varphi = eH;$$

ferner die Frequenz:

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\nu' = \frac{h}{m}$$

$$\varrho = \frac{4\pi\mathfrak{N}e^2}{m}.$$

1) Chr. Füchtbauer, Naturforscherversammlung Salzburg 1909 (Vortrag mit Demonstration). Diese Zeitschr. **12**, 722, 1911.

2) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **30**, 841, 1909.

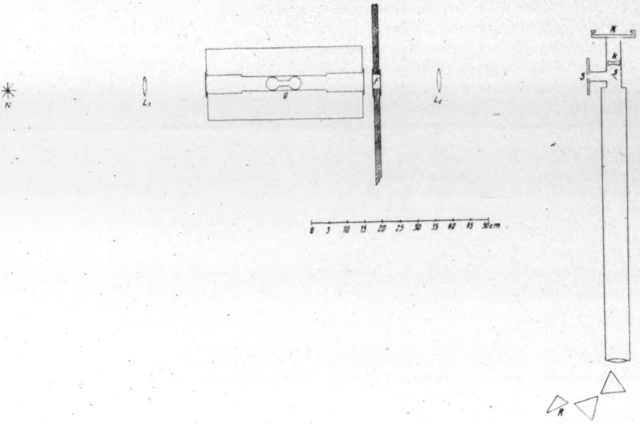


Fig. 2.

Dabei ist $\mathfrak{N}$ die Zahl der schwingenden Teilchen (Elektronen) in der Volumeneinheit. In dem bei uns vorliegenden Fall kleiner Absorption ergibt sich erstens, daß das Halbwertsintervall gleich der durch $\frac{h}{m}$ definierten Größe ν' ist, zweitens ergibt sich für das die Teilchenzahl bestimmende ϱ, wenn wir noch den Brechungsindex, der an der Stelle unserer Linie ohne deren Vorhandensein herrschen würde, für unser verdünntes Gas gleich 1 setzen, die Beziehung:

$$\varrho = 2 r_0 \nu' (n\varkappa)_m.$$

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2. Der Faden einer Nernstlampe N wird durch eine Linse L_1 in die im Ofen O liegende Röhre abgebildet. Von diesem Bild wird in einem anstoßenden, auf konstanter Temperatur erhaltenen Zimmer durch eine zweite Linse L_2 ein Bild auf dem Spalt des Spektrographen entworfen. Der Spektrograph, der gesondert beschrieben werden wird, war für diese Arbeit gebaut und nach Auflösung und Lichtstärke dem Zweck angepaßt. Es wurde Autokollimation benutzt. Dies ermöglicht eine sehr bequeme automatische Minimumeinstellung, bei der Stahlbänder statt Zahnrädern verwendet wurden. Das Licht fällt vom Spalt S auf ein Spiegelchen s, wird durch das Objektiv nach den Prismen hin reflektiert, vom Reflexionsprisma R zurückgeworfen, geht dann unter dem Spiegelchen hindurch und wird, eventuell durch eine Konkavlinse k vergrößert, auf der Platte zu einem Spektrum vereinigt, in welchem man die zwei dunklen Absorptionslinien erkennt.

Die Anordnung zum Drucken der Intensitätsmarken ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Der Nernstbrenner N wird durch die Linse L auf den Spalt S_1 eines Hilgerschen Spektroskops mit 90° Ablenkung abgebildet. Aus dem Spektrum blendet der Spalt S_2 eines Fernrohres ein Stück von passender Breite aus, dessen Höhe durch eine Lochblende abgegrenzt wird. Bei B im parallelen Strahlengang ist eine Spaltblende angebracht, die bei größter Öffnung 20×20 mm mißt und mittelst einer Mikrometerschraube M die Intensität des durchgehenden monochromatischen Lichtes in meßbarer Weise abzuändern gestattet. Durch ein zweites Fernrohrobjektiv wird dann nach etwa sechsfacher Vergrößerung durch die Konkavlinse k ein Bildchen der rechteckigen Öffnung S_2 auf der Platte entworfen. Die Kassette des Aufnahmeapparates paßt in den Rahmen K. Die Nernstlampe brannte mit Vorschaltwiderständen unterbelastet an einer Batterie von 120 Volt und war nach einstündigem Brennen als konstant zu betrachten.

Als Platte wurde für die Natriumlinien die von Wratten & Wainwright benutzt und mit Glyzinentwickler unter Bromkaliumzusatz bis zur schwachen Schleierung entwickelt.

Die Temperatur wurde mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement gemessen, das mit dem Siedepunkt des Wassers und Anilins und mit dem Schmelzpunkt des Zinns geeicht wurde.

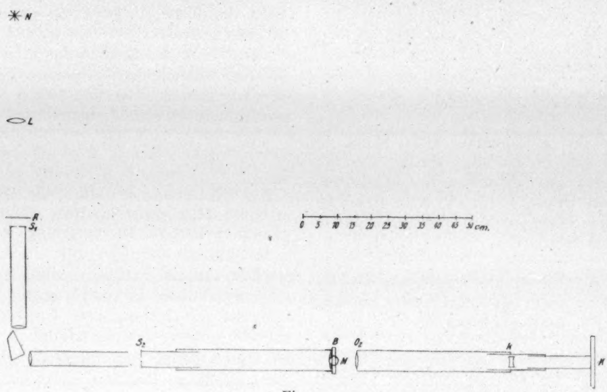


Fig. 3.

Sie war lange Zeit bis auf ein Viertel Grad konstant.

Ergebnisse.

Wir benutzen für die folgenden Rechnungen Pl. 70, Aufnahme 4. Sie enthält die beiden D-Linien bei $t = 174{,}3^0$ und 1733 mm[1]) Druck. Die Ausmessung ergab:

Für $\lambda = 5890{,}2$ Å.-E.	Für $\lambda = 5896{,}2$ Å.-E.
$\nu' = 3{,}46 \cdot 10^{11}$	$\nu' = 3.68 \cdot 10^{11}$
$(n\varkappa)_m = 4{,}24 \cdot 10^{-7}$	$(n\varkappa)_m = 2{,}09 \cdot 10^{-7}$

Wir sehen zunächst, daß beide Linien innerhalb der Fehlergrenzen, die allerdings wohl etwas größer als bei der folgenden Arbeit mit Cäsium sind, gleiche Werte von ν', also gleiche Dämpfung besitzen.

Wenn wir nun die ν' als gleich annehmen, so verhalten sich für die zwei D-Linien nach unserer Formel die Elektronenzahlen pro Kubikzentimeter wie die Werte von $(n\varkappa)_m$, also wie

$$2{,}09 : 4{,}24 = 1 : 2{,}03.$$

Also ist das Verhältnis bis auf 1 Proz. (natürlich längst innerhalb der Fehlergrenzen) ganzzahlig, gleich 2. Dies ist eine Bestätigung des Wertes, den Gouy[2]) aus der Emission von Flammen und Roschdestwensky[3]) aus der Dispersion erhalten hat.

1) Da der Druck aus dem Volumen der Röhre und der beim Abschmelzen in flüssigen Sauerstoff getauchten Kugel berechnet wurde, so ist (wegen möglicher Kondensation an den Wänden usw.) diese Druckangabe nicht so zuverlässig, wie in der nachfolgenden Arbeit, bei der die Drucke während der Aufnahme direkt abgelesen wurden. Im vorliegenden Falle kann der Druck mit einem Fehler von der Größenordnung 10 Proz. behaftet sein.

2) M. Gouy, Ann. d. chim. et d. phys. (5) **18**, 70, 1879.

3) D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. (4) **39**, 331, 1912.

Vergleich der Zahl der Zusammenstöße mit der Zahl der optischen Störungen.

Wir nehmen mit H. A. Lorentz an, daß die beobachtbare Dämpfung in unserem Fall von ziemlich hohem Druck (2 Atm.) nur eine scheinbare ist und auf folgende Weise zustande kommt: Das Elektron, das von der Lichtwelle getroffen wird, gerät in Schwingungen, deren Dämpfung wegen ihrer Kleinheit[1]) zu vernachlässigen ist. Die Amplitude wächst, bis das Molekül mit einem anderen zusammenstößt, wodurch die Schwingungsenergie in Wärme verwandelt wird. Darauf beginnt das nämliche Spiel von neuem. Lorentz zeigt, daß dies wirkt wie eine Reibungsdämpfung, und zwar ist die Zahl der optischen Störungen

$$Z = \frac{\nu'}{2}.$$

Wir berechnen nun andererseits die Zahl ζ der Zusammenstöße eines Natriumatoms mit einem Stickstoffmolekül pro Sekunde und Kubikzentimeter, da die Zahl seiner Zusammenstöße mit einem zweiten Natriumatom daneben ganz zu vernachlässigen ist. Etwas umgeformt, gibt Formel (74) der Boltzmannschen Gastheorie:

$$\zeta = 2\sigma^2 n_1 \sqrt{\pi} \sqrt{\overline{c_m^2}} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{m + m_1}{m_1}},$$

wo n die Zahl pro Kubikzentimeter, c die Geschwindigkeit, m die Masse für ein Molekül bedeutet und der Index 1 sich auf den Stickstoff bezieht, während m das Metallatom bezeichnet. σ ist die Summe der Molekülradien. Diese Formel liefert

1) Auch der Dopplereffekt ist in unserem Fall nur von sehr kleinem Einfluß neben der Stoßdämpfung.

$$\zeta = 0{,}94 \cdot 10^{10}.$$

Ferner folgt aus obigen Daten für die stärkere Natriumlinie 5890 Å.-E.:

$$Z = \frac{}{2} = 1{,}73 \cdot 10^{11}.$$

Also ist die Störungszahl etwa 18mal so groß als die Zahl der Zusammenstöße. Der von H. A. Lorentz aus Versuchen von Hallo berechnete etwa 10 mal so große Wert des Verhältnisses der Störungszahl zur Stoßzahl dürfte wohl zu groß sein.

Vergleich der Elektronenzahl pro Kubikzentimeter mit der geschätzten Zahl der Dampfatome.

Aus den von Kröner[1]) berichtigten Natriumdampfdrucken von Gebhardt[2]) berechnen wir den Dampfdruck bei unserer tiefen Temperatur, indem wir die Regel von Ramsay und Young zu Hilfe nehmen und als Vergleichssubstanz Quecksilber benutzen. Für $t = 174{,}3^0$ wird der Dampfdruck $p' = 0{,}0001$ mm.

Daraus folgt für die Zahl der Natriumatome pro Kubikzentimeter

$$\mathfrak{n} = 2{,}22 \cdot 10^{12}.$$

Ferner wird nach den obigen optischen Messungen für die stärkere Natriumlinie 5890 Å.-E. die Elektronenzahl

$$\mathfrak{N} = 3{,}04 \cdot 10^{11},$$

also

$$\frac{\mathfrak{n}}{\mathfrak{N}} = 7{,}3.$$

Wir erhalten also das bemerkenswerte Ergebnis, daß beim ersten Glied der Natriumserie die Zahl der schwingenden Elektronen gleiche Größenordnung mit der Zahl der Metallatome besitzt.

In der folgenden Arbeit wird dieser Satz, der hier infolge der außerordentlichen Extrapolation des Dampfdruckes (1 : 10000) ungenau ist, besser begründet werden.

Natürlich kann diese einfache Aussage über die Größenordnung nur für die erste Linie der Serie gelten. Denn ob man nun die einzelnen Serienlinien wirklich verschiedenen Elektronen von verschiedener Anzahl pro Kubikzentimeter zuordnet, oder ob man alle Linien dem nämlichen Teilchen zuschreibt und für die scheinbare Verschiedenheit der Zahl eine besondere Erklärung versucht, jedenfalls nimmt die „Elektronenzahl" im Sinne der Drudeschen Theorie nach der violetten Seite der Serien zu außerordentlich ab.

Die Versuche mußten im März 1912 abgebrochen werden, deshalb wurde die Bestätigung der allgemeinen Resultate durch die folgende ausführliche Arbeit abgewartet.

1) A. Kröner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 438, 1913.
2) A. Gebhardt, Diss. Erlangen 1913.

Chr. Füchtbauer und W. Hofmann[1]), Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums.

Die Arbeit bezweckt eine Sicherstellung und wesentliche Erweiterung der in der vorhergehenden Arbeit von Füchtbauer und Schell gewonnenen Resultate.

Die wesentlichste Änderung der Methode bestand darin, daß das Licht einen Vorzerlegungsapparat passierte, bevor es in den zur Aufnahme bestimmten Spektrographen eintrat. Hierdurch wurde das diffuse Licht wesentlich eingeschränkt, was besonders bei der Benutzung der Autokollimation sehr ins Gewicht fällt. Infolge der weiten Trennung der Linien eines Paares erforderten die beiden Linien 4555 Å.-E. und 4593 Å.-E. getrennte Aufnahmen. Die vergrößerte Dispersion im Gebiet der blauen Linien gestattete eine fast doppelte Genauigkeit im Vergleich zur vorigen Arbeit. Zu den Aufnahmen diente die Schleussnerplatte rot Etikett und die etwa doppelt so empfindliche Lumièreplatte violett Etikett. Beide Plattensorten erwiesen sich als außerordentlich gleichmäßig. Man kam mit Expositionsdauern von 15 bis 20 Minuten bei der blauen Linie und von $^3/_4$ Stunden bei der ersten ultravioletten Linie aus, so daß man auch in Ultraviolett noch mit Vorteil die Nernstlampe benutzte. Die Cäsiumröhren waren mit einem Stickstoffbehälter verbunden, so daß mittels eines Hebegefäßes der Druck des Stickstoffs geändert und an einem offenen Manometer abgelesen werden konnte. Zum Photometrieren wurde neben dem Hartmannschen Photometer auch das Kochsche[2]) registrierende Instrument benutzt, das Herr Koch liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte. Man erreicht außerordentliche Zeitersparnis und bei den Werten von $(n\varkappa)_m$ [3]) stimmten beide Photometer bis auf 5 Proz. überein. Um zu entscheiden, wie weit die gemessenen Intensitätsverteilungen in-

1) Eine ausführlichere Darstellung mit genauerer Diskussion der Methode und der Zahlenwerte folgt in den Ann. d. Phys.
2) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **39**, 705, 1912.
3) Bezeichnungen wie in der vorstehenden Arbeit von Füchtbauer und Schell.

folge der durch den Apparat bedingten Grenzen der Auflösung von der wahren Intensitätsverteilung der Spektrallinien, d. h. derjenigen, welche man mit einem ideal abbildenden Apparat erhalten würde, abweicht, wurde vorläufig das jüngst von Voigt[1]) berechnete Korrektionsglied ausgerechnet. Die Korrektion war im ungünstigsten Falle, d. h. bei dem niedrigsten der benutzten Drucke (1180 mm) nur 2 Proz., bei dem höchsten Druck etwa 1 Proz., bei dem Verhältnis beider Drucke etwa $^1/_2$ Proz. Da $^1/_2$ Proz. weit unter der Fehlergrenze lag, so wurde auf die Anbringung dieser Korrektion vorläufig verzichtet. Später soll statt dessen eine genaue Korrektion für den Apparat ermittelt werden. Jedenfalls kann man annehmen, daß die Intensitätsverteilung bei dem Drucke $3^1/_2$ Atmosphären wenig von der wahren abweicht.

Ergebnisse.

1. Prüfung der Druckabhängigkeit von ν' und $(n\varkappa)_m$, d. h. von Dämpfung und Elektronenzahl. Da die Arbeit unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Lorentzschen Stoßtheorie unternommen war, so sollten vor allem deren Hauptforderungen geprüft werden. Lorentz hatte die Theorie nur auf Fälle angewandt, wo die Hauptmenge der Zusammenstöße vom absorbierenden Gas selbst herrührte und hatte die Störungszahl groß gegen die Zahl der Molekularstöße gefunden. Dagegen wandte Füchtbauer[2]) die Theorie auf den Fall an, daß die Zusammenstöße des absorbierenden Moleküls mit gleichartigen Molekülen an Zahl verschwinden gegenüber den Zusammenstößen mit einem fremden, chemisch indifferenten Gas. Es wurde damals für die Bandenlinien des Jods gezeigt, daß die Störungszahl mit der Zahl der Zusammenstöße zwischen Jodmolekülen und Stickstoffmolekülen angenähert gleiche Größenordnung besitzt, wenn sie sich auch als erheblich größer erweist. Nach unserer Theorie ist nicht, wie häufig angenommen, ein Zusammenhang zwischen der Dampfdichte des Alkalimetalls und der Dämpfung zu erwarten, sondern die Stoßzahl ist proportional der Dichte des fremden Gases und der Wurzel der absoluten Temperatur. Der Stoßzahl soll dann die Störungszahl proportional sein und diese ist gleich der Hälfte des Halbwertsintervalls. Wir haben nun viele Aufnahmen in der Weise gemacht, daß bei konstanter Temperatur der Druck von 1180 mm Quecksilber bis auf den etwa doppelten Betrag 2360 mm gesteigert wurde. Es hat sich dabei die vermutete Proportionalität von ν' mit dem Druck im allgemeinen bestätigt. Zu einer genaueren Prüfung des Druckgesetzes eignen sich die Werte der stärksten Absorption. Das Ergebnis war, daß $(n\varkappa)_m$ dem Gasdruck umgekehrt proportional ist. Dieses wichtige Gesetz war bei einer Druckänderung von 1,6 auf 3,3 Atmosphären derart erfüllt, daß die Abweichungen nur in ganz wenigen Fällen 10 Proz. erreichten. Bei Beschränkung auf die zwei höchsten und deshalb am genauesten meßbaren Drucke blieben die Abweichungen unter 5 Proz. bei Änderungen um 50 Proz. Es wurden meist drei identische Aufnahmen untereinander gemacht; die Werte von $(n\varkappa)_m$, welche diesen drei Aufnahmen entsprachen, stimmten stets vorzüglich miteinander überein (größte Abweichungen vom Mittel 2 Proz.). Die genaue Proportionalität der stärksten Absorption mit dem reziproken Druck führt zu dem doppelten Schluß, daß

1. ν' dem Druck proportional ist, wie oben schon minder genau gefunden, und
2. daß die Zahl der schwingungsfähigen Elektronen vom Druck unabhängig ist.

Fredenhagen[1]) hat vor einiger Zeit auch bei tiefen Drucken starke Zunahme der Zahl der schwingungsfähigen Elektronen mit wachsendem Druck des neutralen Gases bei Natrium mittels Absorption und Dispersion gefunden. Einige nicht ausmeßbare Photographien von Absorptionslinien schienen uns diese Mitteilung zu bestätigen, doch wurde gleichzeitig darauf hingewiesen[2]), daß ein Schluß aus der Absorption viel größere Auflösung und genauere photometrische Untersuchung erfordere, um als einigermaßen sicher gelten zu können Wir sehen aus obigem, daß von einer Zunahme und überhaupt einer Änderung der Zahl mit dem Druck des indifferenten Gases in dem bisher genau untersuchbaren Gebiet (um Atmosphärendruck herum) nichts zu bemerken ist[3]). Bei diesem Druck ist also jedenfalls die Elektronenzahl inner-

1) W. Voigt, diese Zeitschr. **14**, 378, 1913.
2) Chr. Füchtbauer, Naturforscherversammlung Salzburg 1909. Diese Zeitschr. **12**, 722, 1911.

1) K. Fredenhagen, diese Zeitschr. **12**, 401, 909, 1911.
2) Füchtbauer, loc. cit.
3) Über das Verhalten bei sehr geringen Drucken kann man natürlich auf Grund unserer Versuche nichts aussagen. Doch möchten wir noch einmal betonen, daß die Versuche von Füchtbauer und Schell mit Natrium um Atmosphärendruck herum (Winter 1911/12) keinerlei Andeutung von einer Zunahme der Zahl der schwingungsfähigen Teilchen bei Druckzunahme ergeben haben und daß unsere oben erwähnten genaueren Versuche am Cäsium innerhalb der Fehlergrenzen keinerlei Veränderung der Teilchenzahl bei verändertem Druck zeigten. (Anmerkung bei der Korrektur.)

halb der Fehlergrenzen konstant und die Eignung dieses Gebietes zur Vergleichung der verschiedenen Serienlinien ist erwiesen. Letztere erscheint uns als eine Hauptaufgabe.

2. Reproduzierbarkeit der Absorptionswerte. Eine Röhre gab für $\lambda = 4555$ Å.-E. zunächst (Platte 34, Nr. 7 und 8) $t = 122{,}22^0$ den Wert $(n\varkappa)_m = 2{,}14 \cdot 10^{-7}$. Nachdem sie dann mehrere Monate lang benutzt und Hunderte von Stunden im Ofen erhitzt worden war, gab sie (Platte 46, Nr. 1, 2, 7; $t = 122{,}78^0$) den Wert $(n\varkappa)_m = 2{,}13 \cdot 10^{-7}$. Die Übereinstimmung beweist, daß wir vollkommen reproduzierbare physikalische Konstanten gewonnen haben, die mit chemischen Reaktionen, welche von anderer Seite angenommen werden, jedenfalls nichts zu tun haben. Die nachgewiesene Reproduzierbarkeit ermöglicht erst den sicheren Vergleich der Serienlinien zu verschiedenen Zeiten.

3. Verhältnis der zwei Linien eines Paares. Die Dämpfung erwies sich für die beiden Linien des Paares 4555 Å.-E. und 4593 Å.-E. als gleich innerhalb der Fehlergrenzen. Das zeigte sich auch in dem von Füchtbauer und Schell untersuchten Fall der Natriumlinien. Es muß dabei darauf hingewiesen werden, daß die Fehlergrenzen bei dem Halbwertsintervall erheblich größer sind als bei der größten Absorption.

Für das Verhältnis der zwei Natriumlinien wurde von Gouy[1]) der Wert 2 gefunden und auf die angenäherte Ganzzahligkeit hingewiesen. Dies bestätigten Roschdestwensky[2]) mittels Dispersion, sowie Füchtbauer und Schell, die den Wert 2,03 fanden. Nun ergibt sich aus unseren Versuchen für das Verhältnis der zwei Absorptionslinien des blauen Cäsiumpaares eine nicht weit von 1 : 3 abweichende Zahl. Schließen wir aus der Übereinstimmung unseres Cäsiumwertes mit dem Rubidiumwert von Gouy (1 : 2,9), daß dieses Verhältnis für Alkalihauptserienlinien gleicher Ordnungszahl gleich ist, so können wir den Natriumwert 2 auf das erste Glied der Cäsiumserie übertragen und kommen zu dem Gesetz der Abnahme des ganzzahligen Linienverhältnisses mit wachsender Ordnungszahl. In der Tat haben unsere Versuche mit dem nächsten Paar 3877 Å.-E. und 3889 Å.-E. des Cäsiums gezeigt, daß das Linienverhältnis dort mindestens 4 : 1, jedenfalls größer als 3 : 1 ist. Es sieht also jetzt so aus, als ob hier ein neues, sehr einfaches Seriengesetz vorläge des Inhalts, daß das Verhältnis der Zahl der schwingungsfähigen Teilchen in der kurzwelligen und der langwelligen Linie eines Paares $(n-1) : 1$ für das Glied mit der Ordnungszahl n wäre. Die genauere Prüfung dieses nur vermutungsweise hinzustellenden Satzes ist von uns in Angriff genommen.

4. Vergleich der absoluten Zahl der Zusammenstöße mit der Störungszahl. Wir führen diesen Vergleich durch analog wie in der vorigen Arbeit von Füchtbauer und Schell, wobei wir bemerken, daß der Vergleich erst jetzt durch die Bestätigung des Druckgesetzes einen eindeutigen Inhalt bekommt. Wir berechnen in einem Fall ($\lambda = 4555$ Å.-E., $t = 129{,}76^0$, $p = 2360$ mm, $\nu' = 6{,}4 \cdot 10^{11}$); Zahl der Zusammenstöße $\zeta = 1{,}00 \cdot 10^{10}$, Störungszahl $Z = \frac{\nu'}{2} = 3{,}2 \cdot 10^{11}$, also ist die Zahl der dämpfenden Störungen in diesem genau berechenbaren Fall 32mal so groß als die Zahl der für die Gasreibung maßgebenden Zusammenstöße. Hält man die benutzte theoretische Beziehung für exakt, so kann man z. B. die Folgerung ziehen, daß der Wirkungsradius, auf den genähert ein Molekül die Elektronenschwingungen eines anderen stört, etwa $\sqrt{32} = 5{,}6$mal so groß ist wie die Distanz, bei deren Erreichung es das andere aus seiner Bahn merklich ablenkt. Bei Natrium fanden Füchtbauer und Schell (mit etwas größeren Fehlergrenzen) die Störungszahl etwa 18mal so groß als die Zahl der Zusammenstöße. Für die Jodlinien rechnet Füchtbauer auf Grund der nach dem Anblick im Stufengitter bei genügender Absorption geschätzten Breite einen ungefähr achtmal so großen Wert als für die Zahl der Zusammenstöße aus. Also ergeben sich in keinem Falle so große Differenzen[1]) zwischen den beiden Zahlen wie in den von Lorentz berechneten Beispielen.

5. Vergleich der Zahl der absorbierenden Elektronen mit der Zahl der Dampfmoleküle. Dieser Vergleich ist wichtig, weil er einen Schluß auf die Natur der Träger des schwingenden Elektrons gestattet. Die Zahl der Elektronen berechnen wir mit Hilfe der Formeln

$$\mathfrak{N} = \frac{\varrho}{4\pi e \frac{e}{m}},$$

wo

$$\varrho = 2\,\nu^0\,\nu'(n\varkappa)_m;$$

1) M. Gouy, loc. cit.

2) Roschdestwensky, loc. cit.

1) Vgl. Füchtbauer, loc. cit.

die Zahl der Gasmoleküle (bei den Metalldämpfen Atome) ist beim Dampfdruck p'

$$n = \mathfrak{N}_p \frac{p'}{760} \frac{273}{T}.$$

Auf Veranlassung von Füchtbauer hat A. Kröner[1]) die Dampfdrucke von Cäsium und Kalium bestimmt. Die hier erforderten Drucke bei tieferen Temperaturen wurden mittels der Hertzschen Formel extrapoliert. Für die molekularen Größen wurden folgende Zahlen benutzt:

$$\mathfrak{N}_p = 2{,}77 \cdot 10^{19},\quad e = 4{,}67 \cdot 10^{-10},\quad \frac{e}{m} = 5{,}28 \cdot 10^{17}$$

(elektrostatisch).

Dann gibt Platte 47 (Nr. 14) für die schwächere Cäsiumlinie $\lambda = 4593$ Å.-E. folgende Werte:

$$t = 148{,}9^0,\quad p = 1600 \text{ mm},\quad (n\varkappa)_m = 3{,}90 \,.\, 10^{-7},\quad \nu' = 3{,}92 \,.\, 10^{11}.$$

Daraus $\varrho = 1{,}25 \,.\, 10^{21}$. Hieraus $\mathfrak{N} = 4{,}03 \,.\, 10^{11}$, und aus dem Dampfdruck $p' = 0{,}0036$ mm $n = 8{,}49 \cdot 10^{13}$; $\frac{n}{\mathfrak{N}} = 210$. Für die stärkere Linie des Paares wäre $\mathfrak{N}$ dreimal so groß, also $\frac{n}{\mathfrak{N}} = 70$.

Das Verhältnis der Teilchenzahl der ersten zu derjenigen der zweiten kurzwelligeren Serienlinie ist für Cäsium nicht bekannt. Wir benutzen für dieses Verhältnis, das wir nach dem inzwischen erfolgten Eintreffen eines für Ultrarot brauchbaren Apparates demnächst genau bestimmen können, einstweilen den angenäherten von Bevan bei Rubidium gefundenen Wert 100. Es ergibt sich der wichtige Satz:

Für das erste Paar der Alkalihauptserien ist das Verhältnis der Elektronenzahl zur Zahl der Dampfatome von der Größenordnung 1.

Das ist schwer zu verstehen, wenn wir nicht den Satz annehmen: Träger der Hauptserienlinie der Alkalien sind die gewöhnlichen neutralen Moleküle. Daß die Träger der Lichtemission der Alkalihauptserien neutral sein müssen, haben Lenard und später W. Wien schon lange für Flammen und Kanalstrahlen bewiesen. Die Feststellung, daß Elektronenzahl und Atomzahl von der nämlichen Größenordnung sind, ist deshalb von Interesse, weil sich bei allen bisherigen Versuchen, insonderheit denen an Flammen und den Dispersionsversuchen im Rohr mit gekühlten Enden, stets ergab, daß sich nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Metallmoleküle an den Leucht- und Absorptionsprozessen beteiligen sollte. Die Unsicherheit der obigen Zahlenschätzung ist lediglich so groß, daß es, wenn für eine der Linien des ersten Paares das obige Verhältnis vielleicht genau 1 sein sollte, noch unbestimmt bliebe, welche der zwei Linien das ist. Die Versuche mit dem ersten Paar in dem durch hohen Druck erreichbaren Gebiet meßbaren Dampfdruckes werden das aufklären.

Um so große Extrapolationen des Dampfdruckes zu vermeiden, stellten wir eine Röhre mit Cäsium und einem Stickstoffdruck von etwa 30 Atmosphären her. Dadurch wird die Maximalabsorption so weit heruntergedrückt, daß sie etwa im Gebiet der von Kröner gemessenen Dampfdrucke meßbare Werte besitzt. Diese Röhre lieferte für die Linie 3877 Å.-E. bei $233{,}25^0$ die Elektronenzahl $9{,}91 \,.\, 10^{12}$, entsprechend den Werten $\nu' = 84{,}36 \,.\, 10^{11}$ und $(n\varkappa)_m = 3{,}74 \cdot 10^{-7}$. Die Atomzahl war $4{,}38 \,.\, 10^{15}$. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Atomzahl zur Elektronenzahl der Wert 442. Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert ungefähr sechsmal so groß ist wie der soeben für die stärkere Linie des blauen Paares angegebene, denn wir können auf folgendem Wege als Verhältnis der Elektronenzahl der blauen und der entsprechenden stärkeren ultravioletten Linie einen Wert von der ungefähren Größe 6 ermitteln: zwei Aufnahmen der nämlichen Linie 4593 Å.-E. gaben uns den Temperaturkoeffizienten von $(n\varkappa)_m$ zu 5 Proz. pro Grad in der Gegend 155^0. Daraus kann man angenähert $(n\varkappa)_m$ für $161{,}9^0$ berechnen. Bei dieser Temperatur haben wir aber auch eine Messung der ultravioletten Linie 3877 Å.-E. gemacht. Daraus folgt eben für das Verhältnis der $(n\varkappa)_m$ von 4555 Å.-E. und 3877 Å.-E. der Faktor 6 in roher Näherung.

Der Nachweis, daß für die ersten Linien der Serie der Dampfdruck das Bestimmende ist, ist von vielseitigem Interesse; unter anderem wird sich vielleicht darauf eine Methode zur Messung von Dampfdrucken der Alkalien, die sich sonst durch ihre Kleinheit der Messung entziehen würden, gründen lassen.

Die Versuche mit dem hohen Druck des Stickstoffs verdienen auch deshalb Beachtung, weil sie das Wachsen der Halbwertsbreite ν' in einem so weiten Druckgebiet (1 : 30) zeigen.

Die Emission dieser Linien bei entsprechend hoher Temperatur ist natürlich einfach durch das Kirchhoffsche Gesetz erledigt.

1) A. Kröner, loc. cit.

Die angenäherte Berechnung der Elektronenzahl für die Bandenlinien des Jods ist nach den qualitativen Beobachtungen von Füchtbauer[1]) mit dem Stufengitter ausführbar. Da man gut meßbare Absorption ungefähr bei Dampfdrucken von 1 mm hat und das Halbwertsintervall der Größenordnung nach zu $0{,}1 \times 10^{11}$ schätzen kann, ergibt sich für das Verhältnis der Elektronenzahl zur Zahl der Dampfmoleküle die Größenordnung 10^{-6}, etwa bis auf einen Faktor 10 unsicher. Es erscheint prinzipiell wichtig, daß sich unter den bisher beobachteten Bandenlinien keine Linie findet, bei welcher Elektronenzahl und Molekülzahl von gleicher Größenordnung sind. Dies ist ein Gegensatz gegen die erste Linie der Serien.

6. Intensitätsverteilung in den Cäsiumslinien. Wir beobachteten in allen Fällen eine Unsymmetrie der Absorptionslinien von der Art, daß die Linie nach dem Rot erheblich weniger steil abfiel als nach dem Violett. Zeichnete man die Kurve der Drudeschen Theorie mit den gefundenen Werten von $(n\varkappa)_m$ und ν', so wich die experimentelle Kurve von der theoretischen nur auf der violetten Seite ab, und zwar eben in der Weise, daß der Abfall in Violett steiler war als in Rot. Beide Linien eines Paares zeigten das gleiche Verhalten. Also ist unsere Unsymmetrie nicht identisch mit der nach Angaben von Brotherus[2]) und Iwanow[3]) durch das gleichzeitige Zusammenwirken von Emission und Absorption zustande kommenden Unsymmetrie, bei welcher sich beide Linien gegensätzlich verhalten sollen. Voigt[4]) führt diese letztere Unsymmetrie deshalb auf Verschiedenheiten in der Lage der Emissions- und Absorptionslinien zurück. Bei den Linien 3877 Å.-E. und 3889 Å.-E. des Cäsiums sowie bei den *D*-Linien zeigte sich gleichfalls diese für beide Linien des Paares gleiche Unsymmetrie bei allen Drucken.

Zusammenfassung.

Die Benutzung von Glasröhren mit Stickstofffüllung ermöglicht die Feststellung reproduzierbarer Werte für die optischen Konstanten der Absorptionslinie.

Die nach der Lorentzschen Stoßtheorie geforderte Proportionalität des Halbwertsintervalls mit dem Druck ist innerhalb der etwas größeren Fehlergrenzen vorhanden, die der stärksten Absorption mit dem reziproken Druck ziemlich genau. Die Unabhängigkeit der Zahl der schwingenden Teilchen vom Druck des fremden Gases ist damit für das untersuchte Druckgebiet erwiesen und eine Grundlage für einen Vergleich verschiedener Serienlinien der nämlichen Serie geschaffen. Für das Verhältnis der zwei Linien eines Paares ergaben sich mit der Ordnungszahl abnehmende Werte. Die bisher genau gemessenen Werte haben wir ganzzahlig und für verschiedene Alkalimetalle bei der nämlichen Ordnungszahl identisch gefunden. Die Werte des Halbwertsintervalls unterscheiden sich bei den beiden Linien eines Paares innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

Die aus dem Halbwertsintervall berechnete Störungszahl war in verschiedenen Fällen das 18- bis 32fache von der aus der Gastheorie berechneten Zahl der Zusammenstöße. Die Größenordnung des Verhältnisses beider Zahlen war die gleiche bei Serien- und Bandenlinien.

Durch Verwendung der von Kröner gemessenen Dampfdrucke läßt sich das Verhältnis der Elektronenzahl zur Zahl der Dampfatome berechnen. Für die Linien des ersten Paares der Serien ergeben sich beide Zahlen von gleicher Größenordnung. Die Träger der Hauptserienlinien der Alkalimetalle scheinen also die gewöhnlichen neutralen Moleküle zu sein.

Die bei den höheren Stickstoffdrucken sehr angenähert erreichte wahre Intensitätsverteilung ist unsymmetrisch. Der Abfall der Absorption ist bei beiden Linien der Paare nach Violett steiler als nach Rot.

Mittel für den Spektrographen wurden von der Gesellschaft der Deutschen Naturforscher und Ärzte in sehr dankenswerter Weise bewilligt. Auch von der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften erhielten wir weitere Spenden und insbesondere sind wir Herrn Geheimrat Wiener für die reichliche Gewährung aller wünschenswerten Mittel zum größten Dank verpflichtet.

1) loc. cit.
2) Hj. Brotherus, diese Zeitschr. **12**, 193, 1911; Ann. d. Phys. (4) **38**, 397, 1912.
3) H. Iwanow, diese Zeitschr. **13**, 1112, 1912.
4) W. Voigt, Ann. d. Phys. **42**, 211, 1913.

Léon Schames (Frankfurt a. M.), Zustandsgleichung, Zustandsdiagramm und Assoziationshypothese.

Von dem ganzzahligen Energieverhältnis vor und nach einer Zustandsänderung ausgehend, bin ich zu einer Assoziationshypothese geführt worden[1]), die, etwas abgeändert[2]), sich mit der Zustandsgleichung vereinbaren ließ. Daß diese

1) L. Schames, Ann. d. Phys. **38**, 830, 1912.
2) L. Schames, Ann. d. Phys. **39**, 887, 1912.

in der ursprünglichen van der Waalsschen Form eine Reihe von Widersprüchen mit der Erfahrung gibt, ist ja hinreichend bekannt. Hingegen war mir unbekannt, daß gerade von diesen Widersprüchen ausgehend J. J. van Laar[1]) zur Annahme der Assoziation gekommen war; auch O. Lehmann[2]) scheint durch das Studium der flüssigen Kristalle zu ihr geführt worden zu sein, so daß bis jetzt schon drei unabhängige Wege zur Assoziationshypothese vorliegen. —

Die von mir modifizierte Zustandsgleichung lautet in reduzierter Form:

$$\left(\omega\frac{c}{c_k}-\frac{1}{3}\right)\left(\pi+\frac{3}{\omega^2\vartheta}\frac{c-1}{c_k-1}\right)=8/3\cdot\vartheta.$$

Ein Vergleich mit der reduzierten Gleichung nach van der Waals:

$$(\omega-1/3)\left(\pi+\frac{3}{\omega^2}\right)=8/3\cdot\vartheta$$

zeigt, daß erstens individuelle Korrektionsglieder auftreten, und daß zweitens die innere Anziehung als von der Temperatur abhängig betrachtet wird, wie es schon Clausius getan hat.

Die Widersprüche der ursprünglichen Gleichung mit der Erfahrung fallen hier fort, wie die Tabelle zeigt:

	van der Waals	Erfahrung	Modifizierte Gleichung
1. $\frac{d_k}{d_i}$	$^8/_3 = 2{,}67$	3,6—3,9	ca. $^8/_3\sqrt{2} = 3{,}77$
2. $f_k = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_k$.	4	6,77—7,1	7
3. Verdampfungswärme	$^1/_2\ L$	L	L
4. $\lim\limits_{\tau=0}\omega$, $\lim\limits_{p=\infty}\omega$	$^1/_3$	0,24—0,28	ca. $^1/_4$

Bei normalen Flüssigkeiten sind also die beiden Grenzwerte des Volumens unter sich gleich, d. h. das Maximum der möglichen Assoziation ist dasselbe, einerlei ob es durch zu 0 abnehmende Temperatur oder gegen ∞ wachsenden Druck bedingt wird.

Zur graphischen Darstellung eignet sich besser die Dichte als das Volumen. Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur für Pentan. Unterhalb $\vartheta = ^2/_3$, also von $E-D$ ändert sich die Dichte geradlinig. Das steht in direktem Zusammenhang mit dem Durchmessergesetz von Cailletet und Mathias. Nach diesem halbiert der „gerade Durchmesser" AE' die Dichte von Flüssigkeit und Dampf. In diesen Intervallen ist aber die Dampfdichte praktisch $= 0$ und mithin muß DE eine Gerade sein.

1) J. J. van Laar, Arch. Néerl. II, 15, S, 1, 1909; IIIA, 1, S. 51, 1911 u. S. 272, 1912.
2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Phys. Chem. 71, 374, 1910.

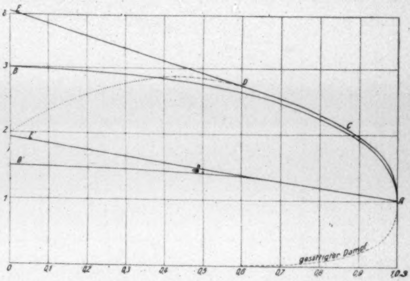


Fig. 1.

Aber im allgemeinen ist das Gesetz von Cailletet und Mathias nicht streng gültig, worauf Young[1]) wiederholt hingewiesen hat. Es kann überhaupt erst dadurch gelten, daß auch die normale Flüssigkeit sich, wenn auch nur langsam, weiter assoziiert. Würde sie das nicht tun, sondern ideal konstant bleiben, so würde die Dichte durch die schwach ausgezogene Linie AB dargestellt. Dieser entspricht der Durchmesser AB', der keine Gerade ist. Eine Flüssigkeit, die sich so verhielte, müssen wir im Gegensatz zur wirklichen als „ideal" bezeichnen; ihre Charakterisierung liegt also in der Bedingung $c = c_k$.

Demnach gilt für die ideale Flüssigkeit das Gesetz von Cailletet und Mathias nicht.

Hingegen gilt für sie exakt das van der Waalssche Dampfdruckgesetz:

$$\log\pi = \left(1-\frac{1}{\vartheta}\right)f,$$

wobei f nur für die ideale Flüssigkeit wirklich konstant $= 7$ ist. Für die wirklichen Flüssig-

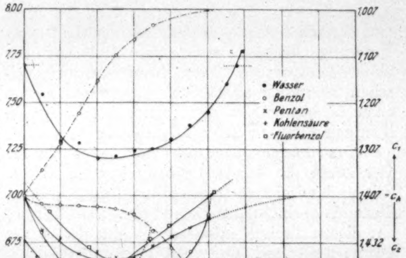


Fig. 2.

1) S. Young, Proc. Dubl. Soc. 12, 374, 1910.

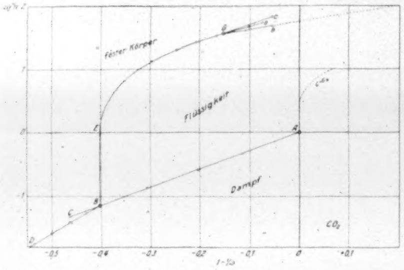


Fig. 3.

keiten ist f nicht konstant, sondern variiert nach Fig. 2. Die von v. Jüptner[1]) gefundene merkwürdige Gestalt dieser Kurven konnten wir nicht bestätigen; hingegen zeigt sich eine weit wichtigere Regelmäßigkeit.

Die Werte von f nämlich, die erst abnehmen, bei $\vartheta = 0{,}8$ ihr Minimum haben, erreichen ihren ursprünglichen Wert f_k gerade im Erstarrungspunkt wieder. Wir können somit als Existenzbedingung des flüssigen, nicht unterkühlten Zustands schreiben

$$f < f_k.$$

Wenden wir das Dampfdruckgesetz auf das Zustandsdiagramm an, so liegt es nahe, nicht wie bisher p und T als Ordinaten zu wählen, sondern $\log \pi$ und $1 - \frac{1}{\vartheta}$.

Fig. 3 ist das so modifizierte Diagramm der Kohlensäure als Typ der normalen Flüssigkeit. A, der Nullpunkt der Figur, ist der kritische Punkt, B der Tripelpunkt, AB die Dampfdrucklinie der flüssigen, BC der unterkühlten, BD der festen Substanz. Auch letztere befolgt ein lineares Gesetz, die Linie geht aber nicht durch den Nullpunkt. Die Grenzlinie flüssig/fest geht von B nach E fast geradlinig, eine starke Druckänderung bedingt kaum eine Änderung der Schmelztemperatur. Diese Änderung wird zwischen E und F allmählich stärker und von F nach G hin wieder angenähert geradlinig; in G treten dann mehrere Modifikationen auf.

Was ersehen wir nun aus dieser Kurve? Vor allem die Tendenz möglichster Geradlinigkeit und mithin auch das Hinstreben des festen Zustands zu einem kritischen Punkt. Tammann[2]) hat diesen zweiten kritischen Punkt, den schon Poynting[3]) und Ostwald[4]) vermuteten, bestritten und seine Ansicht auch dadurch gestützt, daß im p, T-Diagramm die Linie fest/flüssig eine Krümmung aufweist, die darauf schließen läßt, daß sich das Gebiet des festen Zustands vom flüssigen ganz und gar abtrennt. Aber dieselbe Krümmung zeigt auch die Dampfdrucklinie, wo doch der kritische Punkt existiert! Beide Krümmungen verschwinden in unserem modifizierten Diagramm, und deshalb scheint uns der zweite kritische Punkt ebenso wohl möglich, wie der erste. Es ist interessant, daß aus anderen Gründen auch J. J. van Laar[1]) und Bridgman[2]) von der Möglichkeit dieses zweiten kritischen Punktes überzeugt sind.

Der zweite kritische Punkt wird also auf der geradlinigen Verlängerung der Linie flüssig/fest zu suchen sein. Wir dürfen vielleicht vermuten, daß die zweite kritische Temperatur für die ideale Flüssigkeit bei T_k, für die wirkliche bei $T_k \frac{\lim c_{fl}}{c_k}$ liegt (das wäre für CO_2 $^5/_4\,\vartheta$ und der entsprechende Druck wäre bei etwa $100\,\pi$, d. h. 7300 Atm.).

Wir wollen hier noch darauf hinweisen, daß beim kontinuierlichen Übergang aus dem Dampf in die Flüssigkeit nicht die Linie $T = T_k$ als Definitionsgrenze zwischen beiden Phasen angesehen werden darf, sondern $c = c_k$. Bei der idealen Flüssigkeit sind diese beiden Bedingungen identisch, bei der wirklichen aber gehen sie, wie die Figur zeigt, stark auseinander. Auffallend ist dabei, daß die Linie $c = c_k$ dieselbe Tendenz zeigt, wie die Grenzkurve fest/flüssig: erst senkrecht geradliniges Ansteigen, dann starkes Umbiegen nach rechts.

Zum Schluß wollen wir noch kurz das Wasser behandeln. Dieses zeigt schon in seinem kritischen Assoziationskoeffizienten ($c_k = 1{,}75$) eine Abweichung gegenüber den normalen Flüssigkeiten. Diese Abweichung können wir aber nicht etwa auf Kosten der Anormalität des Wassers setzen, denn Wasser verhält sich tatsächlich von der kritischen Temperatur an bis hinab zu etwa 180° vollkommen normal, worauf schon Dieterici[3]) hingewiesen hat, und was man auch an der Temperaturabhängigkeit sowohl des Assoziationskoeffizienten als auch der Oberflächenspannung sehen kann. Der hohe Wert von c_k erklärt sich vielmehr dadurch, daß das normale Wasser keine Doppel-, sondern Dreifachmoleküle bildet, eine Annahme, die auch durch die betreffenden Energieverhältnisse nahe gelegt wird[4]). Also liegt der kritische

1) H. v. Jüptner, Zeitschr. f. Phys. Chem. **55**, 750, 1906.
2) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.
3) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **12**, 32, 1881.
4) Wilh. Ostwald, Lehrbuch II, S. 389, 432.

1) J. J. van Laar, loc. cit.
2) P. W. Bridgman, Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences 1912, 47, Heft 13.
3) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **15**, 860, 1904.
4) L. Schames, loc. cit.

Assoziationskoeffizient nicht wie sonst nahe bei $\sqrt{2}$, sondern bei $\sqrt{3}$, wie es ja auch tatsächlich ist.

Unterhalb 180° weicht die Oberflächenspannung von der Eötvösschen Regel ganz bedeutend ab. Außer diesem Zeichen der Anormalität erkennt man letztere an dem Auftreten eines Dichtemaximums und in der Volumenzunahme beim Gefrieren.

Diesen Anormalitäten können wir durch spezielle Hypothesen für die weitere Assoziation gerecht werden. Die Mehrfachmoleküle müssen im Gegensatz zu den normalen Doppel- bzw. Dreifachmolekülen ein größeres Volumen aufweisen als das der Komponenten beträgt, woraus sich sofort das Dichtemaximum und die Volumenzunahme beim Gefrieren ergibt.

In Fig. 1 haben wir die Dichte des flüssigen Wassers, allerdings etwas kühn, extrapoliert, und kamen so zu dem anormalen Wert

$$\lim_{T=0} \omega \sim \frac{1}{2}.$$

Durch die Arbeit von Bridgman[1]) können wir nun auch den andern Grenzwert des Volumens bestimmen. Gleichzeitig ermöglicht uns dieses schöne Material das Zustandsdiagramm des Wassers bis zu 20000 Atm. wiederzugeben. Unser modifiziertes Diagramm (Fig. 4) umfaßt ein Druckintervall von 9 Zehnerpotenzen mit überall gleicher Genauigkeit. Die Bezeichnung ist dieselbe wie bei der Kohlensäure. Die Grenzlinie flüssig/fest ist anfänglich sehr nahe wiederum eine Gerade, aber sie neigt sich hier nach links von E über FGH. Dieses Gebiet des anormalen Eises schließt sich also vollkommen ab. Den verschiedenen, teils neuen Modifikationen, die Bridgman fand, entsprechen die Ecken F, G, J, K, L. Die letzte Modifikation von L nach M ist absolut normal, die Linie verläuft sehr gut geradlinig. Es wird deshalb eine ähnliche Extrapolation für den zweiten kritischen Punkt erlaubt sein, wie wir sie bei der Kohlensäure andeuteten, aber dieser Punkt wird erst bei mehr als 200000 Atm. auftreten können.

Verfolgen wir die Abhängigkeit des Flüssigkeitsvolumens vom Druck auf der Grenzkurve flüssig/fest, so erhalten wir die gestrichelte Linie OP, die für hohe Drucke zur Grenze führt:

$$\lim_{p=\infty} \omega \sim \frac{1}{4}.$$

Das ist derselbe Wert, wie für alle normalen Flüssigkeiten, und hier bei diesen hohen Drucken ist ja auch das Wasser vollkommen normal. Während aber für die normalen Substanzen immer gilt:

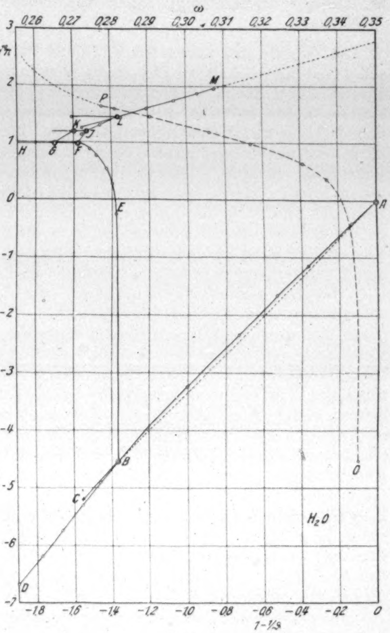


Fig. 4.

$$\lim_{p=\infty} \omega = \lim_{T=0} \omega,$$

gilt für Wasser

$$\lim_{p=\infty} \omega = \frac{1}{2} \lim_{T=0} \omega.$$

Diese Beziehung zusammen mit der Tatsache des Dichtemaximums und der Ausdehnung beim Gefrieren wird also wohl zu exakten Schlüssen über die angedeutete Volumenänderung beim Zusammentritt zu Mehrfachmolekülen führen können.

Fassen wir kurz zusammen, so gibt die Assoziationshypothese eine Zustandsgleichung, die die Widersprüche der van der Waalsschen Gleichung mit der Erfahrung nicht zeigt. Sie führt uns zur Annahme einer idealen Flüssigkeit, für die das van der Waalssche Dampfdruckgesetz exakt gilt. Letzteres gibt uns eine Existenzbedingung für den wirklich flüssigen Zustand und veranlaßt uns zu einer Modifikation des Zustandsdiagramms. Dieses wiederum weist auf einen zweiten kritischen Punkt flüssig/fest für normale Substanzen hin, zu welchen bei sehr hohen Drucken auch Wasser zu zählen ist.

1) P. W. Bridgman, Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences 1912, 47, Heft 13.

M. Trautz (Heidelberg), Über spezifische Wärme.

Die Gesetze der schwarzen Strahlung müssen Geltung behalten im abgeschlossenen System auch dann, wenn darin regstes chemisches Leben herrscht, d. h. also unabhängig von der Gegenwart chemischer Gleichgewichte darin und unabhängig davon, ob diese schnell oder langsam sich einstellen, wenn sie nur schon erreicht sind. Man könnte daran denken, alle Strahlung als durch chemische Vorgänge erzeugt anzusehen, wenn man in allen Körpern bis nahe an den absoluten Nullpunkt heran reges chemisches Leben annehmen darf, also die allgemeine Gegenwart sehr schnell verschiebbarer chemischer Gleichgewichte. In festen und flüssigen Körpern steht dem an sich nichts entgegen. Denn es ist möglich, fortwährende Polymerisation und Depolymerisation anzunehmen. Bei sehr vollkommenen Gasen, an denen weder Assoziation, noch Dissoziation nachweisbar ist, kann man nichts Ähnliches annehmen, solange man sich den bisherigen Anschauungen über die innere Energie der Gasmoleküle anschließt. Die translatorische Energie kommt nicht in Frage, denn sie wird stetig übertragen. Von der inneren Energie hat die Quantentheorie gelehrt, daß sie in Quanten übertragen wird. Früher hat man derartige Energieübertragungen als chemische Vorgänge aufgefaßt. Deshalb wurde versucht, diese alte Auffassung auf das Gebiet der spezifischen Wärmen zu übertragen und ihre Folgerungen zu prüfen. Die Übertragung der inneren Energie zwischen den Molekülen wird jetzt zum Teil als chemischer Vorgang aufgefaßt.

Wegen des allgemeinen Erlahmens aller chemischen Reaktionen beim absoluten Nullpunkt ist klar, daß und weshalb dann die innere Energie der Moleküle, soweit solchen chemischen Ursprungs, daselbst verschwindet. Der großen Verschiedenheit der translatorischen und der inneren Energie entspricht es, daß man für das Verschwinden der beiden verschiedene Ursachen namhaft macht: Für das Verschwinden der translatorischen Energie eine physikalische Polymerisation, Agglomeration hat sie Benedicks genannt. Sie bedeutet gewissermaßen erst das Gefrieren der im festen Körper gelösten flüssigen und gasförmigen Substanz, wenn diese altertümliche Ausdrucksweise gestattet ist. Sie wird im wesentlichen das Verhalten der festen Körper bei tiefen Temperaturen deuten müssen. Für das Verschwinden der inneren Energie, also besonders für das Verhalten der Gase bei tiefen Temperaturen, kann man das Starrwerden der Moleküle in sich als Erklärung beiziehen.

Die Zulässigkeit der Auffassung hängt davon ab, ob man eine gegebene Gasmenge bestimmter Temperatur aufzufassen hat als zusammengesetzt aus einer unstetigen begrenzten Reihe bei allen Temperaturen bis nahe zum absoluten Nullpunkt unmeßbar schnell miteinander sich ins Gleichgewicht setzenden Isomeren gleichen Molekulargewichts — oder ob dies nicht möglich ist. Daß diese neue Auffassung bewiesen oder notwendig sei, ist nicht behauptet; andererseits hat man noch keinen triftigen Einwand gegen sie erhoben. Von Interesse ist es, wie weniger Voraussetzungen sie bedarf und wie einfach diese sind. Weiter, wie gut sie mit dem experimentellen Material übereinstimmt. Dann, wie insbesondere die Folgerungen auf chemischem Gebiet nur als Präzisierung altgewohnter chemischer Gedanken erscheinen.

Die Form des Ausdrucks für die Molarwärme von Gasen ergibt sich ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz und der van t'Hoffschen Isochorengleichung.

Darin stehen dann jeweils mindestens vier nicht willkürliche Konstante, nämlich die spezifischen Wärmen der beiden Isomeren — wenn man diese als ausreichend konstant betrachten darf —, ferner die Integrationskonstante des Gleichgewichts und die Umwandlungswärme.

Die Größenordnung der Umwandlungswärme folgt aus den Erfahrungen oder auch aus den Theorien der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Danach muß die Umwandlungswärme unter etwa 3000 Cal. bleiben. Sonst ginge die Umwandlung eventuell bei tiefen Temperaturen zu langsam. Man wird es freilich nicht als ganz sicher ansehen, daß für diese Art der Isomerisation die bisherigen Erfahrungen an Reaktionsgeschwindigkeiten auch maßgebend sind.

Die Größenordnung der Integrationskonstante folgt aus den Erfahrungen an der Nernstschen chemischen Konstanten. Sie muß zwischen etwa -6 und $+6$ liegen.

Es bleiben noch die Zahlwerte der Molarwärmen der reinen Isomeren zu bestimmen. Ob man es nur mit zwei Modifikationen zu tun hat, deren bei tiefer Temperatur stabile, die „Kältemodifikation" eine konstante Molarwärme — in Verallgemeinerung des Euckenschen Ergebnisses allgemein $3/2\,R$ — besitzt, während die Wärmemodifikation einen physikalischen Temperaturkoeffizienten der Molarwärme aufweist, oder ob man konsequent eine

bei wachsender Temperatur sich häufende Reihe von verschiedenen Isomerisationen annehmen muß, bleibt einstweilen fraglich.

Nimmt man an, daß die Atome etwa im Wasserstoffmolekül bei tiefen Temperaturen derart ineinander rücken, daß ihre Schwerpunkte sich decken, dann ergibt sich für sie die Molarwärme 3/2 R, ganz wie für einatomige Moleküle. Bei der bekannten Auffassung der Atome als einer Art Planetensysteme bietet das keine Schwierigkeit. Nimmt man analog zu diesen nach innen im Atom immer dichtere Lagerung der Korpuskelringe an, so ist das Auftreten neuer Freiheiten durch Hinüberrücken des Schwerpunktes eines Atoms über einen weiteren Korpuskelring des mit ihm verbundenen deutbar.

Daß bei immer vollkommenerer Deckung der Schwerpunkte der Affinität des Gebildes abnimmt infolge der wachsenden Stabilisierung, ist plausibel. Ebenso aber auch umgekehrt, daß das Auseinanderrücken der Schwerpunkte den ersten Schritt zur Zersetzung bedeutet. Dem ruckweisen Weiterauseinandertreten der Atome im Molekül entspricht so eine ruckweise wachsende Annäherung an völlige Zersetzung. Wie die Agglomerationsannahme Schmelzung und Verdampfung nur mehr als ein Ende einer Stufenfolge vorbereitender Vorgänge erscheinen läßt, so läßt die Isomerisationsannahme die Dissoziation und so auch die chemische Reaktionsfähigkeit schon bei weit tieferen Temperaturen, als sie merklich wird, sich gewissermaßen durch Veränderung im Molekül vorbereiten. Daß dann die Gleichungen für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit für jedes Isomere getrennt anzusetzen sind, mag nur nebenbei gestreift werden. Da die Lösung der Atomschwerpunkte voneinander der erste Ansatz zur Dissoziation ist, so wird sie bei Gasen gleicher Atomzahl bei um so höherer Temperatur erfolgen, bei je höherer Temperatur sie ceteris paribus dissoziieren. Deshalb wird man beim Wasserstoff am ehesten auf Deckatome stoßen. Dieser Name wurde von Herrn F. Pockels vorgeschlagen. Den Deckatomen wird also ein Abfall der Molarwärme unter 5/2 R entsprechen. Das ist nun bekanntlich der Fall. Die Tabellen (Demonstration) zeigen, wie man für Wasserstoff und Stickstoff schon bei Annahme nur zweier Isomerer von den konstanten Molarwärmen 3/2 R und 5/2 R zu sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung kommt, und zwar gleichzeitig hinsichtlich vier verschiedener Forderungen. Erstens werden die Kurven für c_v sehr gut dargestellt mit den durch Probieren bestimmten Konstanten Q_0 - Umwandlungswärme bei $T = 0$ und I-Integrationskonstante. Beim Stickstoff kommt man auch für das ganz flache Maximum auf, das sich aus den Zahlen von Scheel und Heuse berechnet. Diese Übereinstimmung allein will nicht sehr viel sagen, da man die beiden Konstanten immerhin wählen kann. Es ergibt sich aber, daß zweitens die Größenordnung der Wärmetönung (zwischen 0 und 3000), drittens ihre Abhängigkeit von der Dissoziierbarkeit des Stoffes (bei H_2 größer als bei N_2), viertens die Größenordnung der Integrationskonstante (zwischen -6 und $+6$) zugleich alle die erwarteten Werte haben. Ferner geht schon bei sehr geringer Veränderung der beiden Konstanten die Übereinstimmung durchaus verloren. Die Formeln sind also empfindlich.

Man wird die Ähnlichkeit der neuen Formeln mit den Quantenformeln bemerken und vermuten, daß Q_0 vielleicht hier eine ähnliche Rolle spielt, wie dort $\beta\nu$. Ein Vorzug der neuen Auffassung liegt darin, daß sie eine Spezialisierung der Bedeutung der Konstanten zuläßt.

Die Isomerisationsgrade, die sich für Wasserstoff und Stickstoff berechnen, zeigt die zweite Tabelle (Demonstration).

So gibt die neue Auffassung zusammen mit der Agglomerationsannahme formal ein ähnliches Ergebnis wie die Quantentheorie und steht im Einklang mit der Erfahrung.

Weiter liefert sie eine quantitativ gefaßte, sehr anschauliche Deutung der Steigerung chemischer Aktivität mit der Temperatur. Schließlich ist diese Deutung der anomalen

Tabelle 1.

Wasserstoff.

$Q_0 = 622$ cal, $I = 0{,}00277$.

T	c_v ber.	c_v beob.	T	c_v ber.	c_v beob.
50	3,01	3,01	250	4,70	—
100	3,40	3,42	373,1	—	4,84
110	3,52	3,62	400	5,06	—
150	3,96	—	600	5,12	5,17
196,5	—	4,39	800	5,11	5,35
200	4,40	—			

Tabelle 2.

Stickstoff.

t °C	c_v beob.	c_v ber.				
		$Q_0 = 215$ $I = 0{,}00778$	205 0,00783	200 0,00785	140 0,0095	90 0,014
+ 20	6,98	7,07	7,05	7,05	6,99	6,99
− 76	7,10	7,09	7,07	7,06	7,00	7,00
−181	6,73	6,72	6,72	6,72	6,82	7,08

Tabelle 3.

Isomerisationsgrade.

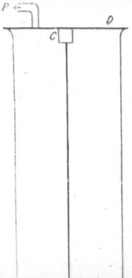
H_2		N_2	
$Q_0 = 622$ cal.		$Q_0 = 140$	
$I = 0,00277$		$I = 0,0095$	
T	$100\,\alpha$	T	$100\,\alpha$
100	1,20	100	31,95
200	10,38	200	57,19
300	22,63	300	69,26
400	33,62	400	76,11
500	42,54		
600	49,65		
700	55,35		

spezifischen Wärmen durch Isomerisation nichts anderes als ein Analogon zu der vor langen Jahren durchgeführten Deutung der anomalen Dampfdichten.

Durch Weiteruntersuchung der spezifischen Wärmen und optischer Eigenschaften haben wir begonnen, die Isomerisationsauffassung experimentell auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Ist es doch von Interesse, klar zu sehen, ob man es hier nur mit einer bloßen Analogie zu tun hat oder mit einem Weg, der weiterführt.

Paul Cermak (Gießen), Zur Demonstration des Peltiereffekts bei hohen Temperaturen.

Die Wirkung des Peltiereffekts bei hohen Temperaturen kann man auf einem verhältnismäßig einfachen Wege mit Hilfe zweier thermoelektrisch wirksamer, glühender Drähte zeigen. Man lötet an einen Eisendraht von etwa 12 cm Länge und 0,3—0,5 mm Durchmesser einen ebenso starken und langen Konstantandraht in solcher Weise hart an, daß der eine Draht die Verlängerung des anderen bildet, und daß die Lötstelle weder eine Verdickung noch eine Verdünnung des gesamten Drahtsystems darstellt. Die Lötung geschieht am vorteilhaftesten mit Gold. Wie die beigefügte schematische Figur zeigt, wird nun das ganze Drahtsystem zwischen zwei dicke Kupferstücke (C) gelötet. Das obere Kupferstück schraubt man an einen Metalldeckel D, der einen abgeschliffenen Glaszylinder zudeckt. Das untere Ende des Zylinders ist durch eine ebensolche Metallplatte (D') verschlossen; auf ihr liegt eine Quecksilberschicht, und in diese taucht das am unteren Ende des Drahtsystems befestigte Kupferstück, das den Draht immer gerade spannt. Das ganze Gefäß wird soweit evakuiert, daß beim Glühen der Drähte keine stärkere Oxydation möglich ist. Dazu trägt der Deckel des Gefäßes in einer Bohrung ein zur Luftpumpe führendes Glasrohr (P).



Schickt man nun durch die Drähte einen Strom von solcher Stärke, daß sie eben lebhaft rot aufglühen (bei 0,3 mm Drahtdicke etwa 4 bis 5 Amp.), so gewährt ihr leuchtender Teil im verdunkelten Raume je nach der Stromrichtung einen anderen Anblick. Ist die Stromrichtung so gewählt, daß die Lötstelle erwärmt wird, so glüht diese besonders stark auf, bei abkühlender Wirkung des Peltiereffekts aber bleibt sie dunkel, und die Orte stärksten Glühens befinden sich in etwa drei und fünf Siebenteln der Drahtlänge. Legt man Gewicht darauf, daß in diesem Falle die Erscheinung ganz symmetrisch aussehe, so muß man wegen der ungleichen Wärmeleitfähigkeit der Drähte den einen Draht durch Abschmirgeln etwas dünner machen. Bei Eisenkonstantan ist die Erscheinung wegen der großen Thermokraft pro Zentigrad besonders markant, sie eignet sich aber nicht zu einer objektiven Sichtbarmachung durch Projektion, da man mit der Temperatur nicht über den Schmelzpunkt des Goldes hinausgehen kann.

Solche Sichtbarmachung gelingt, wenn man zwei Drähte aus Platin und Platinrhodium wählt. Die Firma Heraeus hat mir eine Kombination, bei der Drähte aus Platin und 40 proz. Platinrhodium direkt aneinander geschweißt sind, hergestellt. Die Helligkeitsunterschiede sind freilich keine so großen wie bei Eisen-Konstantan, aber immerhin deutlich erkennbar und projizierbar.

Schließlich möchte ich noch hinzufügen, daß man die gleiche Wirkung des Peltiereffekts auch an einem geraden Nernststifte gut zeigen kann und dabei den Vorteil hat, ohne Luftpumpe arbeiten zu können. Der Nernststift hat nach neueren Untersuchungen[1]) eine sehr große

1) J. S. Shearer, Phys. Rev. **34**, 238, 1912.

Thermokraft gegen Platin (ca. 0,004 Volt pro Zentigrad) und eignet sich daher zu solchem Versuche gut. Schickt man durch einen, um die Wirkungen der Wärmekonvektion zu umgehen, horizontal gelagerten Nernststift einen Strom von solcher Stärke, daß der Stift nicht allzu hell glüht, aber doch auch in einem nicht verdunkelten Raume projizierbar bleibt, so sieht man je nach der Stromrichtung sein verdicktes (gewöhnlich oberes) Ende entweder mit aufleuchten oder dunkel bleiben.

In jedem Falle wirkt bei der Veränderung des Glühzustandes außer dem Peltiereffekt auch der Thomsoneffekt mit, den man nach einer ähnlichen, von W. König[1]) angegebenen Methode auch an glühenden Drähten sichtbar machen kann. Doch ist seine Wirkung von wesentlich kleinerer Größenordnung, so daß die hier beschriebenen Erscheinungen so gut wie ausschließlich dem Peltiereffekte zuzuschreiben sind.

Diskussion.

Benndorf: Wie dick ist zweckmäßig dieser *Pt-Pt Rd*-Draht?

Vortragender: Die Drähte hatten 0,3 mm Durchmesser, und zwar war das Platin-Rhodium 40 prozentig.

1) W. König, diese Zeitschr. 11, 913, 1910.

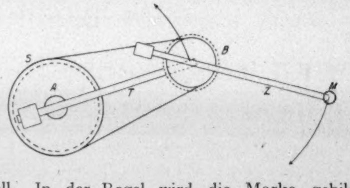
Aus der Abteilung für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht:

P. Spies (Posen), Ein Apparat zur Erläuterung der Elektronenbewegung beim Zeemanphänomen.

Die Vorrichtung dient allgemein zur Zusammensetzung von Kreisbewegungen gleicher oder verschiedener Größe, Drehrichtung und Frequenz. Bei gleicher Größe, aber verschiedener Frequenz und Drehrichtung ergibt sich eine Erläuterung des Zeemanphänomens. Gegenüber den vielfach üblichen Sandstreuapparaten, die von Righi[1]) u. a. zu demselben Zwecke empfohlen sind, weist die hier beschriebene Vorrichtung den Vorzug einer einfacheren und sichereren Handhabung auf; auch ist der Versuch zur Demonstration viel geeigneter, da er sich in senkrechter Ebene abspielt.

Ein etwa 25 cm langer Stab T dreht sich um eine wagerechte Achse A, die ihn in der Nähe des einen Endes durchsetzt. Am anderen Ende trägt er eine ebenfalls wagerechte Achse, um die ein zweiter Stab Z sich drehen kann. Dieser zweite Arm trägt, entweder in demselben oder einem anderen Abstand von der Achse, eine Marke M, deren Bewegung verfolgt werden

1) A. Righi, Die moderne Theorie d. physikal. Erscheinungen, S. 23.



soll. In der Regel wird die Marke gebildet durch eine kleine Glühlampe; das sie speisende Element sitzt als Gegengewicht auf dem anderen Teil des Armes. Jede der beiden Achsen führt zentrisch durch eine zwei- oder mehrstufige Riemscheibe S bzw. B.

Wirkungsweise: Wären beide Arme und Achsen fest mit den zugehörigen Riemscheiben verbunden, so würden alle Teile auch nach Auflegen eines Schnurlaufs bei einer Drehung ihre gegenseitige Lage beibehalten. Es würde also während einer Umdrehung des ersten Arms der zweite eine rechtläufige Umdrehung im Raume ausführen. In Wirklichkeit ist aber die erstere Scheibe S überhaupt nicht drehbar, sondern fest, und es führt die zugehörige Achse durch eine in ihr befindliche Öffnung frei hindurch. Dadurch rollt sich der Schnurlauf von ihr ab bzw. auf, und die zweite Scheibe B dreht sich rückläufig, wenn man nicht etwa zu besonderen Versuchen den Schnurlauf kreuzt. Relativ zu dem ersteren Arm erfolgt die Bewegung von Z so, als würde die Scheibe S rückwärts gedreht.

Ist im einfachsten Falle das Radienverhältnis 2 : 1, so macht während einer Umdrehung des ersten Armes der zweite relativ zu ihm zwei rückläufige Umdrehungen, die sich über die erwähnte rechtläufige Drehung lagern. Demnach führt die Marke im ganzen im Raume zwei entgegengesetzte Kreisbewegungen zu gleicher Zeit aus, d. h. sie zeigt diejenige Bewegung, die bei der elementaren Theorie des Zeemanphänomens einem Elektron zugeschrieben wird. Als resultierende Bahn ergibt sich eine gerade Linie.

Die Verschiedenheit der Frequenz bei Einwirkung des Magnetfeldes wird hier in einfachster Weise durch Übergang zu einem andern Radienverhältnis nachgeahmt. Die langgestreckte Bahn des Teilchens verändert dann fortwährend die Lage ihrer Längsachse, so daß die bekannte sternförmige Figur entsteht.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, daß die für einen Demonstrationsapparat etwas verwickelte kinematische Erklärung für die Darstellung der Bewegung des Elektrons nicht notwendig ist, es vielmehr genügt, praktisch zu zeigen, daß die Bewegung des zweiten Armes in der angegebenen Weise von derjenigen des ersteren abhängt.

BESPRECHUNGEN.

F. Bremer, Leitfaden der Physik. Mit besonderer Berücksichtigung von Aufgaben und Laboratoriumsübungen. Zweiter Teil. Für die oberen Klassen der Oberrealschulen und Realgymnasien. Zweite, verbesserte Auflage. gr. 8. VIII u. 304 S. mit 424 Figuren im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. Gebunden M. 3.20

Die erste Auflage des vorliegenden Leitfadens ist in dieser Zeitschrift 6, 429—430, 1905 von E. Götting eingehend besprochen. Manche Änderungen, die dort als wünschenswert bezeichnet wurden, sind ausgeführt; so ist ein Kapitel über elektrostatische Maßeinheiten eingefügt worden. Die Abschnitte über das d'Alembertsche Prinzip, die Guldinsche Regel, Metazentrum usw., die als zu schwer oder dem Charakter des Buches nicht entsprechend bezeichnet wurden, finden sich auch in der neuen Auflage.

Besonders möchte ich aber auf zweierlei hinweisen, was auch schon Götting erwähnt. Bei der Entwicklung, die die Flugtechnik und Luftschiffahrt in den letzten Jahren genommen hat, ist ein Abschnitt über strömende Flüssigkeiten und Gase mehr noch als damals erwünscht. Ein solcher Abschnitt ließe sich auch insofern dem Buche gut einfügen, als sich eine Reihe von Schülerversuchen daran anschließen ließen. Und noch ein Zweites, was auch schon in der Rezension der ersten Auflage besprochen ist, gilt heute in verstärktem Maße. In den 10 Jahren, die seit Erscheinen der ersten Auflage verflossen sind, wird infolge der Bestrebungen zur Reform des mathematischen Unterrichts an den meisten Realanstalten die Behandlung der Anfangsgründe der Infinitesimalrechnung eingeführt sein. Das Buch behilft sich aber ohne Differential- und Integralrechnung. Dadurch werden manche Entwicklungen umständlich und schwerfällig. Könnte sich der Verfasser entschließen, die Infinitesimalrechnung zu benutzen, so würde die Darstellung an vielen Orten an Eleganz und Kürze gewinnen.

Den Fortschritten der Physik entsprechend, sind der neuen Auflage Abschnitte über elektrische Wellen und Elektrizitätsleitung in Gasen eingefügt. Hier ist ebenso, wie in den anderen Teilen, dem Charakter des Buches entsprechend das Theoretische möglichst kurz gehalten und das Hauptgewicht auf Schülerübungen gelegt. Die Stoffverteilung ist nun so gedacht, daß Wärmelehre und die Hauptsachen der Elektrizitätslehre der O II, der U I Mechanik und elektrische Maßsysteme, der O I theoretische Optik und die Lehre von den elektrischen Wellen und der Elektrizitätsleitung in Gasen zufällt.

Schließlich wird an jedem Buche das eine oder andere auszusetzen sein. Deswegen möchte ich am Schluß noch einmal ausdrücklich betonen, daß das Buch von Bremer mit zu unsern besten Schulphysikbüchern gehört, besonders deswegen, weil es eine seiner Hauptaufgaben darin sieht, die Selbsttätigkeit des Schülers zu fördern. Der Verfasser sucht das dadurch zu erreichen, daß er zahlreiche Laboratoriumsübungen einfügt, und daß er alles Wissenswerte zweiten Ranges in die Form fakultativer Aufgaben und Übungen kleidet.

Fr. A. Willers.

Michael Geistbeck, Physische Erdkunde für höhere Lehranstalten. gr. 8. VIII, 120 S. mit 94 Abbildungen. Freiburg im Breisgau, Herdersche Verlagshandlung. 1913. Gebunden M. 1.80

Das Buch enthält die 3 Abschnitte, Gesteinshülle der Erde (Geschichte, Formation der Erdrinde, Dynamik und Morphologie des Landes), Wasserhülle und Lufthülle (der letzte Abschnitt ist ein kurzer Abriß der Meteorologie). Ein Anhang über Kartenprojektion beschränkt sich darauf, in einfacher Weise ohne mathematische Entwicklung die Kennzeichen und Haupteigenschaften der wichtigeren Projektionsarten anzugeben.

Das vorliegende Heft ist ein Abdruck der entsprechenden Abschnitte aus dem „Leitfaden der mathematischen und physikalischen Geographie" des Verfassers. Dies Buch das bereits die 35. Auflage erlebt hat, ist an vielen Schulen eingeführt und hat sich im Unterricht bewährt. Die Sonderausgabe, die durch neuere Lehrplanänderungen in einigen Staaten veranlaßt ist, bedarf daher keiner Empfehlung. Nur wäre wünschenswert, daß an einigen Stellen, veraltete Anschauungen durch heute übliche ersetzt würden; z. B. müßte wohl statt der Hypothese vom flüssigen Erdkern, die heute fast allgemein in der Geophysik übliche Anschauung angegeben oder doch wenigstens nebenbei erwähnt werden. Die Angaben über Laufzeit der Erdbebenwellen sind in der Form, S. 31, nicht zulässig. Auch bedürfte hier und da das Bildermaterial der Auffrischung. Mögen diese kleinen Ausstellungen das allgemeine Urteil nicht beeinflussen.

Fr. A. Willers.

W. Volkmann, Anleitung zu den wichtigsten physikalischen Schulversuchen. gr. 8. VI u. 266 S. mit 262 Abbildungen im Text. Berlin, Rudolf Mückenberger. 1912. Gebunden M. 7.—

Das der Feder des gewiegten Charlottenburger Experimentators entstammende Buch will den Lehrer der Physik zu einer Fülle von meist trefflich gewählten Versuchen anregen. Vor allem ist anzuerkennen, daß dieselben nie zu einer müßigen Spielerei führen, sondern fast ausnahmslos den Zweck haben, der Erläuterung und Begründung unentbehrlicher, wissenschaftlicher Wahrheiten und Gesetze zu dienen. Die vom Verfasser benutzte Apparatur ist nicht gerade im Sinne eines Minimums von Hilfsmitteln gewählt, wenn auch häufig angegeben wird, wie man sich mit einfachem Werkzeuge behelfen kann. Die Abbildungen entstammen in der Mehrzahl den Katalogen der bekannten Firma Leppin & Masche. Daß bei dem geringen Umfange von 257 Seiten die Versuchsanordnungen nicht mit der Genauigkeit wie in den umfangreichen Werken von Frick oder Weinhold behandelt sein können, ist selbstverständlich. Es wäre aber doch wohl möglich gewesen, was nicht immer geschehen ist, ganz bestimmte, für den Versuch entscheidende Punkte genauer hervorzuheben. Ein Beispiel mag dies erläutern. Bei der (von Hahn eingeführten) Bestimmung des Wärmeäquivalents vermittels des Whitingschen Rohres hätte der Verfasser darauf hinweisen können, daß der Versuch nur gelingt, wenn

das Rohr nach jedem Umdrehen nicht in der Hand gehalten, sondern, ohne es zu senken, sofort auf eine feste Unterlage gestellt wird. Ein solcher Wink ist wertvoller als detaillierte Konstruktionsangaben.

Auf alle Fälle wird die Volkmannsche Arbeit namentlich jüngeren Lehrern sehr wertvoll und willkommen sein und kann auf das wärmste empfohlen werden. Behrendsen.

J. Perry, Drehkreisel. Volkstümlicher Vortrag, gehalten in einer Versammlung der „British Association" in Leeds. Übersetzt von A. Walzel. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. 8. VII u. 130 S. mit 62 Abbildungen im Text und einem Titelbilde. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. Gebunden M. 2.40

Das in prächtigem Stil geschriebene Büchlein kann zunächst jedem empfohlen werden, der sich über die wesentlichsten Tatsachen der Kreiseltheorie informieren will, ohne über mathematisch-mechanische Vorkenntnisse zu verfügen. Von Anwendungen der Kreiseltheorie kommen der Kreiselkompaß, der Schiffskreisel, und in der neuen Auflage auch die Einschienenbahn zur Sprache. Die konische Pendelung eines Langgeschosses um seine Flugbahn wird gestreift und recht eingehend die Kreiselwirkung der Erdrotation besprochen. Der von Lord Kelvin übernommene Molekularhypothese, die das Molekül als Ätherwirbel mit Kreiseleigenschaften deuten will, ist vielleicht ein etwas zu breiter Platz eingeräumt, denn eine weitergehende Ausbildung dieser Theorie fehlt leider noch.

Ganz besonderes Interesse verdient das Buch aber in pädagogischer Hinsicht. Wenn zu einer quantitativen Verfolgung der Kreiselvorgänge auch mathematische Hilfsmittel ohne Zweifel erforderlich sind, so lassen sich die Erscheinungen qualitativ völlig übersehen, wenn man sie so darstellt, wie es bei Perry der Fall ist, der damit ein Schulbeispiel eines im guten Sinne populären Vortrags gegeben hat. Statt die mechanischen Grundgesetze an die Spitze zu stellen und daraus die Kreiseltheorie zu deduzieren, geht Perry medias in res und leitet, in erster Linie an die Beobachtungsgabe seiner Hörer appellierend, aus einer Fülle von geeigneten Experimenten (die in dem Buche durch eine große Anzahl von Figuren ersetzt sind) den leicht faßlichen Satz ab: „Wenn Kräfte auf einen sich drehenden Körper einwirken, die bestrebt sind, eine Drehung um eine andere Achse als die ursprüngliche Drehachse zu bewirken, so setzt sich die ursprüngliche Drehachse in bessere Übereinstimmung mit der neuen Drehachse". Aus diesem Theorem lassen sich dann in der Tat alle im folgenden in Betracht kommenden Erscheinungen deduktiv erklären. In der experimentellen Auffassung des angeführten Grundsatzes und der konsequenten Zurückführung der übrigen Beobachtungen darauf dürfte ein sehr beachtenswertes erzieherisches Moment für jeden angehenden Physiker liegen, indem seine Aufmerksamkeit immer wieder auf das Mechanisch-Wesentliche gelenkt wird, so daß er bei einer späteren rechnerischen Verfolgung der Vorgänge davor bewahrt bleibt, in den Formeln zu versinken.

Somit dürfte das kleine Werk auch in einem weiteren Leserkreise Beachtung verdienen.

v. Sanden.

L. Wunder, Physikalische Plaudereien. Für 10- bis 14jährige Schüler aller Schulgattungen. V u. 47 S. mit 15 Abbildungen. Gebunden M. 1.—

L. Wunder, Chemische Plaudereien. Für 10- bis 14jährige Schüler aller Schulgattungen. V u. 42 S. mit 5 Abbildungen. Gebunden M. 1.—.

(B. Schmids Naturwissenschaftliche Schülerbibliothek. Band 19 u. 22.) Leipzig, B. G. Teubner. 1913.

In den beiden Heftchen, die für 10—14jährige Schüler aller Schulgattungen bestimmt sind, weiß der Verfasser in anregendstem Plauderton einfache physikalische und chemische Vorgänge klar zu machen. Es ist ihm gelungen, an der Hand geschickt gewählter Versuche, die jeder leicht ausführen kann und die direkt zur Ausführung reizen, weil sie für einen Jungen oft recht verblüffend sein werden, in dem einen Hefte das Wichtigste über Hebel, Massenanziehung, Festigkeit, Eigenschaften der Flüssigkeiten, der Dämpfe und des Eises, in dem andern über Oxydation, Reduktion, Atmung und Ernährung von Pflanzen und Tieren, Säure-, Laugen- und Salzbildung auseinanderzusetzen. Mögen recht viele Schüler die Heftchen in die Hand bekommen, sie werden sicher ihre Freude daran haben. Fr. A. Willers.

P. Volkmann, Fragen des physikalischen Schulunterrichts. Vier Vorträge, für den vom 7.—12. Oktober 1912 in Königsberg i. Pr. abgehaltenen Oberlehrer-Ferienkursus ausgearbeitet, sowie mit Anmerkungen und Vorwort versehen. gr. 8. XVI u. 65 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1913. M. 2.—

Der bekannte Königsberger Physiker bespricht in vier, gelegentlich eines Ferienkursus gehaltenen Vorträgen eine Reihe wichtiger, für den Unterricht in der Physik aktueller Fragen, und will den Lehrern dieses Faches dazu verhelfen, zu einer „kunstgemäßen Auffassung" des Unterrichtes zu gelangen und sie vor einer „handwerksmäßigen Handhabung" desselben zu bewahren. Das viel pädagogisches Gefühl verratende Büchlein wird zweifellos auch in weiteren Kreisen Interesse zu erwecken imstande sein.

Behrendsen.

H. E. Timerding, Die Naturwissenschaften und die Fortbildungsschulen (Schriften des Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. Heft 12). Lex. 8. IV u. 34 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1911. M. 1.20

Dem Verfasser sind zwar von einzelnen Fachmännern Beiträge zu dieser Schrift geliefert, im wesentlichen ist sie indessen sein Eigentum. T. will nicht eine systematische Stoffauswahl für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht an den Fortbildungsschulen und noch viel weniger Lehrpläne, sondern vielmehr Fingerzeige und Anregungen dafür geben, wie ein denkender Lehrer den Unterricht in möglichst nutzbringender und dem Zwecke der Fortbildungsschule angemessener Weise ausgestalten kann. Wie

alles, was T. bringt, ist auch diese Schrift das Produkt eines reichen und reifen Geistes, so daß ihre Lektüre auch dem Unbeteiligten Freude machen muß.

Behrendsen.

Vorschläge für den mathematischen, naturwissenschaftlichen und erdkundlichen Unterricht an Lehrerseminaren. (Schriften des Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. Heft 14.) Lex. 8. IV u. 49 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1912. M. 1.80

Die verdienstvolle, von A. Gutzmer mit einem Vorwort eingeführte Schrift trägt einen mehr systematischen Charakter, als die vorstehend besprochene, sich in freieren Bahnen bewegende Arbeit von Timerding (Heft 12 der Schriften des Damnu). Auf eine längere Einleitung, welche sieben, das Wesen und die Organisation der Volksschullehrerseminare betreffende Leitsätze bringt und begründet, folgen für die Disziplinen der Mathematik, der Physik, Chemie, der beschreibenden Naturwissenschaften und der Erdkunde ausführliche Lehrpläne mit detaillierter Stoffverteilung, begleitet von sehr sorgfältig durchgeführten methodischen Erläuterungen und von Untersuchungen über die Bedeutung der genannten Fächer für den Unterricht in der Volksschule. Die sehr lesenswerte Arbeit dürfte für die Neuorganisation der Seminare von einschneidender Bedeutung sein.

Behrendsen.

V. Bjerknes, Die Meteorologie als exakte Wissenschaft. Antrittsvorlesung, gehalten am 8. Jan. 1913 an der Universität Leipzig. gr. 8. 16 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1913. M. —.80

In geistvoller Weise wird auseinandergesetzt, wie die historische Entwicklung der Meteorologie immer dringender zu einer rein wissenschaftlichen, exakten Methode der Vorausbestimmung des Wetters drängt. Was kann es helfen, könnte jemand dagegen fragen, wenn uns eine Vorausberechnung des Wetters für morgen ein Jahr kostet? Der Verfasser antwortet: Der wissenschaftliche Sieg wäre damit errungen. Es kann Jahre erfordern, um einen Tunnel durch einen Berg zu bohren. Aber das hindert nicht, daß später andere mit Schnellzugsgeschwindigkeit hindurchfahren können.

M. Reinganum.

O. Martienssen, Die Gesetze des Wasser- und Luftwiderstandes und ihre Anwendung in der Flugtechnik. gr. 8. VI u. 131 S. Mit 75 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1913. M. 5.40, gebunden M. 6.—

Das vorliegende außerordentlich zeitgemäße und verdienstliche Werk wird sowohl dem Theoretiker als dem Praktiker der Flugtechnik, zum Teil auch dem Schiffbauer von großem Werte sein. Den ersteren wird es interessieren, die grundlegenden Gesetze in eleganter Form hergeleitet zu finden und jenseits der Grenze, bis zu welcher die exakte Rechnung sich verfolgen läßt, diejenigen praktischen Probleme zu überblicken, die sich der rechnerischen Schwierigkeiten wegen zwar nicht ganz exakt lösen lassen, für die sich aber doch an der Hand der strengen Formeln ein qualitativ zutreffendes Bild mit unmittelbar praktischen Folgerungen herleiten läßt. Andererseits wird der Flugtechniker in den klar formulierten Schlußergebnissen der Theorie einen sicheren und wirkungsvollen Führer für Anstellung weiterer Versuche finden.

In den ersten sieben, vorzugsweise theoretischen Kapiteln wird zunächst für ideale, d. h. reibungslose Flüssigkeiten der innere Druck behandelt und als stetig veränderliche, von der Richtung unabhängige Funktion des Ortes nachgewiesen, der bei eingetauchten Körpern, gleichgültig ob ruhend oder bewegt, stets orthogonal zur Oberfläche wirkt. Hieraus ergeben sich dann durch Integration über die Oberfläche die allgemeinen Formeln für den Widerstand, ohne daß es erforderlich ist, etwa mit Lanchester, denselben aus der kinetischen Energie der Flüssigkeit zu berechnen. Im 4. und 5. Kapitel werden alsdann die Eulerschen Bewegungsgleichungen für ideale Flüssigkeiten elementar hergeleitet und integriert. Dies führt zu der für die Widerstandsberechnung in diesem Falle ausreichenden einfachen Grundformel

$$p = p_0 - \frac{1}{2}\gamma q^2,$$

worin p_0 das statische und das zweite Glied der dem Geschwindigkeitsquadrate und der Dichte γ proportionale dynamische Teil des Gesamtdrucks p ist. Die durch die Zustandsgleichung zwischen p und γ hinzuzunehmende weitere Beziehung braucht praktisch nur für die extremen Fälle der isothermischen und adiabatischen Änderung berücksichtigt zu werden, da deren Ergebnisse meist nicht sehr weit auseinander liegen.

Im 6. Kapitel wird eine Anwendung der genannten Formel zunächst auf die Kugel gemacht und das Paradoxon hergeleitet, daß ihr Widerstand ebenso wie derjenige aller in der Längsrichtung symmetrischen Körper in idealer Flüssigkeit gleich Null ist. Es folgt die Entwicklung der Rayleighschen Widerstandsformel für ebene, gerade und schräg gegen den Strom gestellte Platten. Von besonderer Bedeutung ist das folgende Kapitel, in dem die aus der inneren Reibung hervorgehenden wesentlichen Abänderungen und die von Stokes den Eulerschen Gleichungen gegebene Erweiterung dargelegt wird. Für Kugel und Platte wird deren strenge Integration bereits zu schwierig. Dagegen gelingt es dem Verfasser, durch allgemeine Diskussion dieser Gleichungen ein der Wirklichkeit qualitativ genügend entsprechendes Bild der hinter den Platten entstehenden Strömungsverhältnisse zu entwerfen, welche letzteren nunmehr, da ein Strömungspotential hinter der Platte nicht mehr vorhanden ist, zu Wirbelbildung und zur Ablösung der Potentialströmung vom Körper führen. Nach dem Vorgange von Blasius und Prandtl wird schließlich die für alle praktischen Anwendungen grundlegende Formel

$$K = \frac{1}{2}\zeta_0 (1-\zeta_\mu)\gamma F \cdot V^2 + \zeta_R B_m \sqrt{\gamma\mu L_m} V^3$$

abgeleitet, worin ζ_0, ζ_μ und ζ_R gewisse von der Form des Körpers abhängige Koeffizienten sind, B_m die mittlere Breite, L_m die mittlere Länge der benetzten Körperfläche, F den größten Querschnitt und V die Geschwindigkeit bedeutet. Das erste Glied gibt den aus den Geschwindigkeitsänderungen der benachbarten Schichten entstehenden Widerstand, das zweite den eigentlichen Reibungswiderstand.

Der zweite Teil des Werkes ist den experimentellen Ergebnissen und praktischen Anwendungen gewidmet. Es werden zunächst die wichtigsten vorliegenden Resultate über den Luftwiderstand einfacher Körperformen behandelt, wobei insbesondere die Versuche von Lilienthal, Langley, Dines, Eiffel, Prandtl und Föppl eingehend erörtert werden.

Von unmittelbarer praktischer Bedeutung sind die drei letzten Kapitel, in denen die zum Fliegen benötigte Leistung, die Stabilitätsbedingungen und die Wirkungsweise der Propeller in einer für den Konstrukteur leicht verständlichen, anregenden und vielfach originellen Weise behandelt werden. Das eingehende Studium dieser Abschnitte kann dem Aviatiker nur dringend empfohlen werden. L. Weber.

Albert Musehold, Allgemeine Akustik und Mechanik des menschlichen Stimmorgans. 134 Seiten mit 19 Photographien auf 6 Tafeln und 53 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1913. Geheftet M. 10.—, gebunden M. 11.—

Das in erster Linie für den Kehlkopfarzt bestimmte Büchlein ist auch für den Akustiker interessant und lehrreich. Die physikalischen Auseinandersetzungen der ersten Kapitel über die musikalischen Blasinstrumente sind leicht verständlich, aber doch streng, und unterscheiden sich hierdurch vorteilhaft von vielen populären physikalischen Darstellungen.

Auf den physiologischen Hauptinhalt des Buches einzugehen, ist hier nicht der Ort. Hingewiesen sei nur auf die hervorragend schönen photographischen Aufnahmen des Kehlkopfes beim Singen. Wer sich für physiologische Akustik interessiert, möge nicht versäumen, das Büchlein zu lesen.

E. Waetzmann.

H. Straßer, Lehrbuch der Muskel- und Gelenkmechanik. II. Band: Spezieller Teil. gr. 8. VIII u. 538 S. mit 231 Figuren. Berlin, Jul. Springer. 1913.

Fünf Jahre nach dem als „Allgemeiner Teil" bezeichneten I. Band des Straßerschen Lehrbuches ist nun ein II. Band erschienen, welcher zunächst nur die Mechanik des menschlichen Stammes behandelt.

Für den Physiker hat auch der II. Band insofern einiges Interesse, als dieser dadurch einen Einblick in die mechanischen Probleme gewinnt, die der Organismus darbietet, und zugleich mit den zum Teil nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten bekannt gemacht wird, die sich einer exakten Lösung dieser Probleme entgegenstellen. Er wird es dann auch verstehen, weshalb in der Mechanik des Stammes im wesentlichen nur statische Fragen von dem Verfasser behandelt, die ungleich schwierigeren und namentlich für den Physiker interessanteren kinetischen Fragen dagegen kaum gestreift worden sind.

Der Verfasser hat versucht, die eigentlichen statischen Probleme herauszuschälen; dabei hat er den physikalischen Betrachtungen immer zuerst eine Übersicht über den Bau des Skeletts und der Gelenke, sowie über die Anordnung der Bänder und Muskeln vorausgeschickt. Diese Darstellung der rein anatomischen Verhältnisse erweist sich für den vorliegenden Zweck deshalb besonders geeignet, weil dabei alle Details unberücksichtigt geblieben sind, welche nicht unmittelbar mit den physikalischen Problemen in einem erkennbaren Zusammenhang stehen.

An vielen Stellen ist das Bestreben zu erkennen, eine möglichst vereinfachte räumliche Vorstellung von den Formen und Lagebeziehungen zu vermitteln; und es steht zu erwarten, daß dadurch auch der Anatom von Fach mancherlei neue Gesichtspunkte für die Untersuchung und Darstellung gelenkanatomischer Fragen gewinnt, die vielleicht sonst durch alle möglichen Einzelheiten unter die Schwelle des klaren Bewußtseins gedrängt worden sind.

Zu bedauern ist, daß die rein geometrischen Figuren, welche neben instruktiven anatomischen Zeichnungen dem Texte beigegeben sind, mancherlei Mängel aufweisen, die dem Physiker sofort auffallen werden. Otto Fischer.

J. Rosenthal, Praktische Röntgenphysik. gr. 8. 39 S. mit 9 Abbildungen im Text und 2 photographischen Tafeln. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1913. M. 3.—

Das vorliegende Heft ist ein Sonderabdruck aus dem I. Band des von Rieder und Rosenthal herausgegebenen, im Erscheinen begriffenen Lehrbuchs der Röntgenkunde. Es ist, dem Zweck dieses Lehrbuchs entsprechend, möglichst elementar gehalten, um den in der Röntgenologie beschäftigten Arzt mit den Grunderscheinungen der Röntgenphysik bekannt zu machen. Es verfolgt demnach ein ganz anderes Ziel als das letzthin erschienene Buch von Pohl über die Physik der Röntgenstrahlen. Während dieses speziell für den Physiker bestimmt ist und ihm in zusammenfassender Darstellung alle wichtigen Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung über die Natur der Röntgenstrahlen vermittelt, ist hier alles zugeschnitten auf praktische Fragen der Röntgentechnik, die im Pohlschen Buch naturgemäß in den Hintergrund treten.

In den einleitenden Seiten wird das Wesen der Röntgenstrahlen kurz auseinander gesetzt und im Anschluß daran eine Darstellung ihrer wichtigsten Eigenschaften gegeben. Es ist besonders bemerkenswert, daß hier in weitgehendem Maße die Originalarbeiten von Röntgen herangezogen werden und gezeigt wird, daß in ihnen der größte Teil dessen schon ausführlich enthalten ist, was viele Arbeiten der röntgentechnischen Literatur bis in die jüngste Zeit als neue Untersuchungen beschrieben haben. Besonders eingehend ist die Durchlässigkeit der Röntgenstrahlen für verschiedene Stoffe behandelt, die naturgemäß für den praktischen Röntgentechniker von größter Bedeutung ist. Weiter wird besprochen die Polarisation der Röntgenstrahlen, die verschiedenen Sekundärstrahlenarten usw. Zwei Tafeln mit ausgezeichneten Photographien enthalten ferner eine große Anzahl der bekannten, zum Teil in ihrem Zustandekommen noch nicht genügend geklärten, plastischen Röntgenbilder. Die Durchsicht dieser Aufnahmen wird auch dem Physiker Freude bereiten. Den Schluß des Buches bildet die Diskussion der von Rosenthal in zahlreichen Publikationen besonders eingehend behandelten Frage nach der Möglichkeit von Präzisionsaufnahmen.

Enthält das erwähnte Lehrbuch durchweg einen so brauchbaren Inhalt, wie der vorliegende Sonderabdruck, so wird es bei dem Mangel an wirklich guten Büchern dieses Spezialgebietes eine wichtige Rolle spielen. P. Ludewig.

Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Bd. V, 10, 5. Heft: H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: die Zustandsgleichung. gr. 8. 330 S. mit Abbildungen und 5 Tafeln. Leipzig, B. G. Teubner. 1912. M. 10.40

Es ist bewundernswert, daß Kamerlingh Onnes in denselben Jahren, in denen er das Helium verflüssigte, den widerstandsfreien Zustand des festen Quecksilbers entdeckte und die verschiedensten physikalischen Erscheinungen bei tiefsten Temperaturen verfolgte, einen zusammenfassenden Bericht von dieser Tragweite zum Abschluß bringen konnte. Er hätte dieses wohl kaum möglich gemacht, wenn er nicht in Hn. Keesom einen talentvollen, in eigenen Untersuchungen bewährten Mitarbeiter gefunden hätte, der sich dieser Aufgabe mit größter Hingebung gewidmet hat, der u. a. die bibliographische und numerische Arbeit auf sich genommen hat und der entsprechend der Tradition des Leidener Instituts in dem ganzen einschlägigen Arbeitsgebiet von Grund aus zu Hause war.

Der vorliegende Artikel nimmt unter den Encyklopädie-Berichten eine Sonderstellung ein, sowohl dem Umfange nach (330 Seiten) wie der Quantität des verarbeiteten Stoffes, wie auch der Zeit nach, die auf seine Bearbeitung verwendet ist: der Artikel hat zu seiner Fertigstellung über zehn Jahre erfordert, der Druck, welcher ausnahmsweise nicht in Leipzig, sondern zur größeren Bequemlichkeit der Autoren in Leiden besorgt wurde, hat etwa sechs Jahre gebraucht. Der Artikel behandelt zum ersten Male erschöpfend das große, besonders in Holland bebaute Arbeitsgebiet, welches durch die Van der Waalssche Dissertation eröffnet wurde. Außer den holländischen Arbeiten, dem Van der Waalsschen Fundament, den geometrischen Untersuchungen von Korteweg über die Faltenpunkte, den ausgedehnten Einzeluntersuchungen des Leidener Laboratoriums, berücksichtigt der Artikel auch die ausländische Literatur, man kann wohl sagen, mit absoluter Vollständigkeit. Ein äußeres Anzeichen hierfür sind die 1125 Anmerkungen, die auf ein Vielfaches von zitierten und wirklich verarbeiteten Publikationen hinweisen. Sie erstrecken sich von Regnault, Le Chatelier, Andrews bis zu den neuesten durch die Quantentheorie hervorgerufenen Untersuchungen und berücksichtigen gleichmäßig die experimentellen wie die theoretischen Ergebnisse. Außer 78 Textfiguren sind dem Artikel 5 lithographische Tafeln beigegeben, welche die thermodynamischen Flächen der Energie und der freien Energie (ψ-Flächen) für binäre Gemische usw. wiedergeben, außerdem eine äußerst instruktive Zusammenstellung derjenigen Gebiete der reduzierten Zustandsebene, welche durch die bisherigen Versuche an Flüssigkeiten im gasförmigen und liquiden Zustande gedeckt sind. In der Bezeichnungsweise wird dem Leser der ziemlich reichliche Gebrauch von Indizes auffallen, die auf die Wahl der Einheiten, auf die bei den betreffenden Zuständen festen Parameter oder auf die für die Definitionen maßgebenden Autoren hinweisen. Diese Indizes haben sich für eine kurze und präzise Ausdrucksweise als unentbehrlich erwiesen; sie sind im Eingange des Artikels mit den allgemeinen Gesichtspunkten für Nomenklatur und Messung sorgsam erläutert.

Weiterhin kann es sich an dieser Stelle nur darum handeln, ganz ungefähr über einige Hauptpunkte des Inhalts zu orientieren. Wir tun dieses unter den Hauptrubriken des Artikels:

I. Allgemeines über thermodynamische Zustandsgleichungen und Diagramme: Definition des Phasenbegriffs, der verschiedenen Gleichgewichte, thermodynamische Diagramme und Flächen (die faltentheoretischen Betrachtungen rühren zum Teil von Hn. Korteweg her, auf dessen Arbeiten sie hauptsächlich fußen).

II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand: Die Hauptzustandsgleichung von Van der Waals mit ihren Konsequenzen über die Kontinuität und die Möglichkeit der Verflüssigung. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände und sein Vergleich mit der Erfahrung, allgemeine Betrachtung der mechanischen Ähnlichkeit stationär sich bewegender Molekülsysteme, Gruppen korrespondierender Stoffe, Bedeutung der Assoziation für das Korrespondenzgesetz. Anordnung der Stoffe nach ihren kritischen Temperaturen. Empirische reduzierte Zustandsgleichung, deren Koeffizienten als Virialkoeffizienten bezeichnet und ihrerseits nach Potenzen der reduzierten Temperatur entwickelt werden. Theoretische Korrektionen an den Van der Waalsschen Konstanten. Boltzmannsche Kräfte. Ergebnisse der statistischen Mechanik. Entwicklung der Züge des Atombildes, auf welche die Zustandsgleichung führt.

III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand mit dem gesamten Erfahrungsmaterial über die spezifische Wärme der Gase. Weitere Züge des Atombildes.

IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand: Gibbssche Flächen, thermodynamische Ähnlichkeit als Gesichtspunkt bei der Verflüssigung von Wasserstoff und Helium. Heterogene Gleichgewichte mehr-komponentiger und assoziierter Stoffe.

V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen. Kristallinischer Aggregatzustand. Quantentheoretisches über die spezifische Wärme der festen Körper.

VI. Kontrollierung der thermischen Zustandsgleichung und des Korrespondenzgesetzes für das Fluidgebiet bei speziellen Zuständen und Prozessen. a) Molekulargewichtsbestimmungen, Kelvinskala der Temperatur, b) Dampfspannungsformeln, c) adiabatische Prozesse, Joule-Kelvin.

Ebenso wie der unterzeichnete Redakteur des physikalischen Bandes der Encyklopädie werden alle Fachgenossen Hn. Kamerlingh Onnes und seinem Mitarbeiter aufrichtig dankbar sein für die ungeheure Arbeit, die auf dieses Referat verwandt ist und die bei allen ferneren Untersuchungen auf diesem Gebiete reiche Früchte tragen wird. A. Sommerfeld.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Lemberg Dr. Kasimir Kling für allgemeine Chemie, an der Universität Marburg Professor Dr. Wilhelm Strecker (früher in Greifswald) für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor der Chemie an der medizinischen Fakultät der Universität Freiburg Dr. Adolf Windaus zum ord. Professor an der Universität Innsbruck, der Privatdozent der pharmazeutischen Chemie an der Universität Gießen Dr. Karl Feist zum a. o. Professor an derselben Universität, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Arnold Eucken zum Abteilungsvorsteher am Physikalisch-chemischen Institut an derselben Universität, der frühere Privatdozent an der Universität Moskau Dr. G. Stadnikow zum ord. Professor der technischen Chemie an der Universität Odessa, der Privatdozent an der Universität Göttingen Professor Dr. Otto Toeplitz zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Kiel, der Privatdozent an der Böhmischen Technischen Hochschule Prag Dr. techn. Cyrill Krauz zum a. o. Professor der organischen Chemie an der Böhmischen Technischen Hochschule Brünn.

Rücktritt vom Lehramt: Der Assistant Professor an der School of Mines in Rolla (University of Missouri) Louis Agassiz Test.

Gestorben: Der Begründer der Kälteindustrie Charles Tellier in Paris.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Hans Busch in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

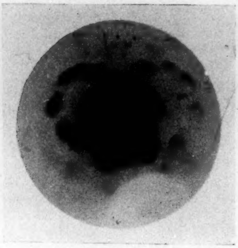


Fig. 2.

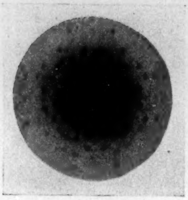


Fig. 3.

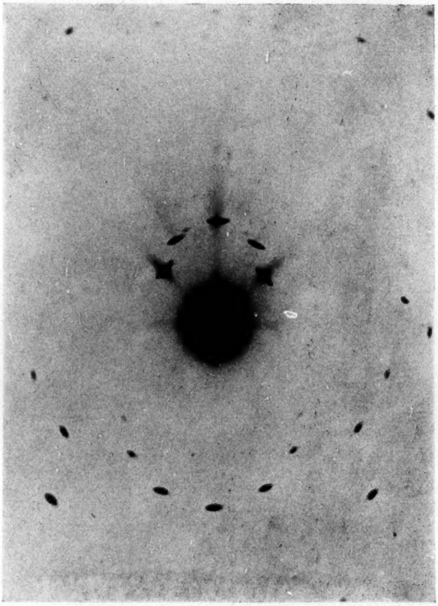


Fig. 7.

COLLEGE
LIBRARY.

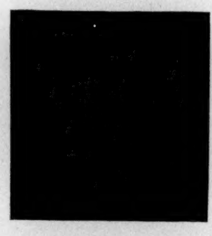


Fig. 1a.

Fig. 1b.

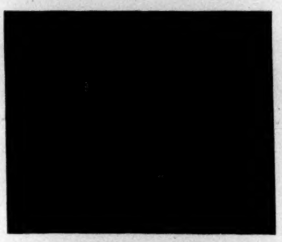


Fig. 2.

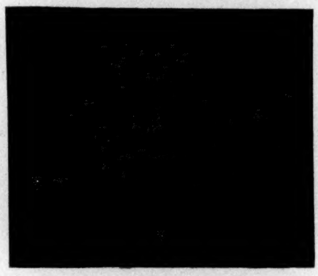


Fig. 3.

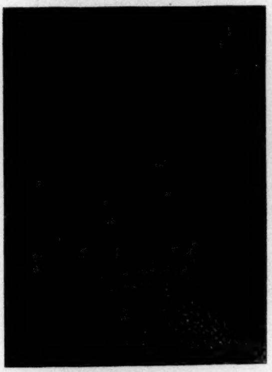


Fig. 4.

Fig. 5.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

COLLEGE
LIBRARY

Fig. 6a.

Fig. 6b.

Fig. 7a.

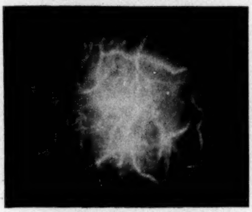


Fig. 7b.

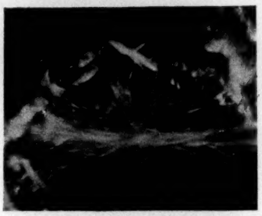


Fig. 8a.

Fig. 8b.